

JEANE BORDINI

**SÍNTESE E IMOBILIZAÇÃO DO CATALIZADOR
[Ru(salen)(NO)(H₂O)]⁺
EM MATRIZES INORGÂNICAS LAMELARES**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre. Curso de Pós-
Graduação em Química, Setor de Ciências
Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Jorge da Cunha

**CURITIBA
2000**

TERMO DE APROVAÇÃO

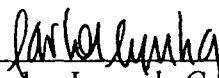
" Síntese e Imobilização do Catalisador
[Ru(salen)(NO)(H₂O)]⁺ em Matrizes Inorgânicas
Lamelares "

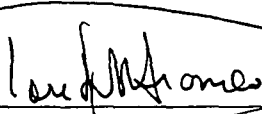
por

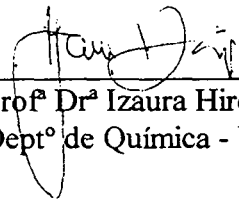
JEANE BORDINI

Dissertação aprovada como requisito
parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Prof. Dr. Carlos Jorge da Cunha
Deptº de Química – UFPR


Prof. Dr. Douglas Wagner Franco
IQ/USP – São Carlos


Profª Drª Izaura Hiroko Kuwabara
Deptº de Química - UFPR

Curitiba, 06 de julho de 2000.

***À minha filhota Luana e
à minha mãezona Geni,
com todo meu amor!***

Ao meu admirável irmão Jones (Pilo),

ao "paizão" Moacyr

ao Vander

e ao meu pai Josué.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Jorge da Cunha pela orientação de excelente qualidade e por ter-me atribuído responsabilidades, submetendo-me inúmeras vezes a situações de desafio profissional e intelectual, muito obrigada!

Ao meu amigo Cunha, porque amigo é aquele que contribui.

Às Professoras Dr^a. Shirley Bastos e Dr^a. Izaura Kuwabara, pela orientação sempre presente e de ótima qualidade durante meu período de iniciação científica.

À Professora Dr^a. Adélia Teixeira e ao Professor Dr. Fernando Wypych pelas valiosas sugestões e pelo acompanhamento no exame de qualificação.

Ao Professor Dr. Mangrich pelas análises e interpretações dos espectros de RPE.

À Professora Dr^a. Jaísa Fernandes Soares pelo acompanhamento dos relatórios, discussões e sugestões, muito obrigada!

Ao Professor Dr. Joaquim Delphino da Motta Neto pela colaboração nos cálculos teóricos de espectroscopia ultravioleta-visível.

Aos Funcionários e também amigos Juliano, Rogério, Douglas, Juni, Mafalda, Diel e em especial ao Angelo e ao Oscar pelas discussões e sugestões.

Aos companheiros de laboratório Gustavo, Jeferson e Flávio pela atenção e auxílio.

Aos amigos da sala de pós-graduação, pela agradável convivência, Adelir, Davi, Roberto, Adriana, Barreto, Patrícia, Evelise, Giuliano e Geraldo.

Aos colegas Alcindo e Giovana pelas discussões de elevado nível científico.

Aos meus eternos amigos Anselmo (Didio), Patrícia (guria), Mitsue, Melissa

(mel), Paulinha, Graça, Evelin, pelas críticas e discussões que muito contribuíram para o meu desenvolvimento pessoal.

À Kátia, Betânia e Lenise pelo carinho e amizade.

Aos Funcionários do LAC-TEC, Maurício Cantão e Paulo Brixel pelas análises de fluorescência de raio-X concedidas.

Ao Professor Dr. Ricardo Gomes da Rosa (UFRGS) pelas valiosas sugestões no início deste trabalho.

À Professora Dr^a. Maria Vargas (Unicamp) pelo suporte material gentilmente concedido.

Ao Professor Dr. Roberto Santana da Silva (USP-Ribeirão Preto) pela confiança e uma nova oportunidade de trabalho a mim concedida.

Ao Dr. David L. Hughes (Department of Biological Chemistry, John Innes Centre, UK) pela coleta de dados, solução e refinamento da estrutura de raios-X.

A todos os Professores do Departamento de Química em especial aos da Pós-graduação pela contribuição na minha formação acadêmica.

Às Funcionárias da Biblioteca de Ciência e Tecnologia desta Universidade pela atenção e suporte técnico.

Aos Professores Dr. Aldo José Zarkin e Dr. Fábio Souza Nunes por participarem na análise da pré-banca.

Ao Professor Dr. Douglas Franco e à Professora Dr^a. Izaura H. Kuwabara pela atenção dispensada durante a avaliação final deste trabalho e pelas sugestões e críticas.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração deste trabalho.

RESUMO

Dois nanocompósitos foram obtidos pela intercalação do complexo catalisador homogêneo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$ em lamelas de dissulfeto de molibdênio e em lamelas de montmorilonita STX-1. O objetivo foi o de transformar o sistema catalisador homogêneo em heterogêneo. Os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios-X de pó, fluorescência de raios-X (detector EDS), análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho. O nanocompósito com dissulfeto de molibdênio tem uma relação Ru/Mo de 0,1 e o complexo intercalou em 100 % dos sítios de carga disponíveis. O composto com montmorilonita tem uma relação Ru/Si de 0,04 e o complexo intercalou em ~30 % dos sítios de carga disponíveis para troca. Após a intercalação a distância interplanar do dissulfeto de molibdênio aumentou 9 Å e a da montmorilonita aumentou 7 Å. Este aumento foi interpretado como sendo resultado da acomodação das moléculas de complexo com o plano do salen paralelo às lamelas, no primeiro composto, ou inclinado em relação às lamelas no segundo composto. Uma nova metodologia para a síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ e seu precursor $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$ foi desenvolvida. Também foi identificada a sensibilidade destes dois complexos à luz. O complexo catalisador e seus precursores foram caracterizados por espectroscopias de RMN, RPE, UV-visível e infravermelho.

ABSTRACT

Two nanocomposites were obtained by the intercalation of the complex homogeneous catalyst $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$ in lamellae of molybdenum disulfide and in lamellae of montmorillonite STX-1. The goal was to convert a homogeneous catalytic system into a heterogeneous one. The nanocomposites were characterized by X-ray powder diffraction, X-ray fluorescence (EDX detector), thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy. The compound with molybdenum disulfide has a Ru/Mo ratio of 0,1 and the complex occupied 100 % of the available sites of charge. The compound with montmorillonite has a ratio Ru/Si of 0,04 and the complex occupied 30 % of the exchangeable sites of charge. After the intercalation the interplanar distance of the molybdenum disulfide increased by 9 Å and that of montmorillonite increased by 7 Å. These variations were interpreted as being the result of the positioning of the complex molecules with the salen plane parallel to the lamellae, in the former compound, or inclined in relation to the lamellae in the latter compound. A new method was developed for the synthesis of complex $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ and its precursor $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$. The light sensitive characteristic of the two complexes was also identified. The catalyst complex and its precursors were characterized by NMR, EPR, UV-visible and infrared spectroscopies.

SUMÁRIO

Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Abreviaturas	xv
I- Introdução e Objetivo	1
1.1. Vantagens da Imobilização de Complexos Catalisadores	3
1.2. Suporte Sólido Inorgânico e Catiônico	3
1.2.1. Dicalcogenetos	3
1.2.2. Argila Montmorilonita (STX-1)	6
1.3. A busca de um sistema catalítico viável para o nosso estudo	7
1.3.1. O sistema catalítico escolhido	9
1.4. Ligante Nitrosil em Complexos como NO⁺	10
1.5. Objetivo	12
1.5.1. Geral	12
1.5.2. Específico	12
2. Experimentais	13
2.1. Obtenção de Atmosfera Inerte	13
2.1.1. Argônio	13
2.2. Solventes Orgânicos	14
2.3. Reagentes	15
2.4. Síntese dos Complexos e dos Nanocompósitos	16
2.4.1. Síntese do Ligante Salen	16
2.4.2. Síntese do Complexo {Na[Ru(salen)(Cl) ₂]}	17
2.4.3. Geração do Monóxido de Nitrogênio	18
2.4.4. Síntese e Purificação do Complexo [Ru(salen)(NO)(Cl)]	19
2.4.5. Síntese de Sal com o Cátion Complexo [Ru(salen)(NO)(H ₂ O)] ⁺	21
2.4.6. Preparação da Suspensão de Monolamelas	22
2.4.7. Preparo do Nanocompósito: [Ru(salen)(NO)(H ₂ O)] _(x) -MoS ₂	23
2.4.8. Síntese do Nanocompósito de [Ru(salen)(NO)(H ₂ O)] _(x) -Montmorilonita (STX-1)	23
2.5. Aparelhagem e Técnicas Experimentais	24
3. Resultados e Discussão	27
3.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	27
3.1.1. Espectro de Infravermelho do Ligante Salen.	29
3.1.2. Espectro de Infravermelho do Complexo {Na[Ru(salen)(Cl) ₂]}	31

3.1.3. Espectro de Infravermelho do Complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})\text{Cl}]$	32
3.1.4. Espectro de Infravermelho do Complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$	33
3.1.5. Espectro de Infravermelho do Nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_x\text{-MoS}_2$	35
3.1.6. Espectro de Infravermelho do Nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_x\text{-Montmorilonita (STX-1)}$	36
3.2. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica	38
3.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	38
3.3.1. Espectro RMN de ^1H do Ligante Salen	38
3.3.2. Espectro de RMN de ^1H do Complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$	40
3.3.3. Espectro de RMN de ^1H do Complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$	41
3.4. Diagrama de Orbitais Moleculares	47
3.5. Espectroscopia Eletrônica	49
3.5.1. Espectro Eletrônico do Complexo $\{\text{Na}[\text{Ru}(\text{salen})(\text{Cl})_2]\}$	49
3.5.2. Espectro Eletrônico do Complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$ e $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$	50
3.6. Difractometria de Raios-X de Pó	53
3.6.1. Raio-X de Pó do Nanocompósito $[\text{Ru}(\text{Salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_x\text{-MoS}_2$ ($x \sim 0,1$)	53
3.6.2. Raio-X de Pó do Nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_x\text{-Montmorilonita (STX-1)}$	59
3.7. Espectro de Fluorescência de Raios-X com Detector EDS	63
3.7.1. Espectro EDS para $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_x\text{-MoS}_2$	63
3.7.2. Espectro EDS para Montmorilonita (STX-1)	66
3.7.3. Espectro EDS para o nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_x\text{-Montmorilonita (STX-1)}$	67
3.8. Análise Térmica de $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_x\text{-Montmorilonita (STX-1)}$	69
4. Conclusões Gerais e Perspectivas Futuras	73
4.1. Conclusão	73
4.2. Perspectivas	74
Referências Bibliográficas	75
Apêndice	84
Tentativas de Síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$ pelo método de Bosnich	84
Representação esquemática da influência do catalisador $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$ na energia de ativação de uma reação de Diels-Alder	87
Espectros adicionais. de absorção na região do infravermelho	88

Determinação da estequiometria do nanocompósito
[Ru(salen)(NO)(H₂O)]⁺-Montmorilomita STX-1 _____ 93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura tridimensional do dissulfeto de molibdênio 2H-MoS ₂	5
Figura 2. Estrutura tridimensional da argila montmorilonita.	7
Figura 3. Precursor catalítico de Crabtree para reações de hidrogenação.	8
Figura 4. Complexo catiônico [Ru(salen)(NO)(H ₂ O)] ⁺ .	10
Figura 5. Distribuição eletrônica externa para as moléculas de NO ⁺ , NO e NO ⁻ .	11
Figura 6. Modos de coordenação linear e angular para o ligante NO.	11
Figura 7. Coluna desoxigenadora e secante.	13
Figura 8. Espectro de absorção na região do infravermelho do composto salen, em pastilha de KBr.	29
Figura 9. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo {Na[Ru(salen)Cl ₂]}, em pastilha de KBr.	31
Figura 10. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo [Ru(salen)(NO)Cl], em pastilha de KBr.	32
Figura 11. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo [Ru(salen)(NO)(H ₂ O)](NO ₃), em pastilha de KBr. As absorções do nitrato marcadas com asterisco.	33
Figura 12. Espectro de absorção na região do infravermelho do nanocompósito [Ru(salen)(NO)(H ₂ O)] _(x) -MoS ₂ , em pastilha de KBr.	35
Figura 13. Espectro de absorção na região do infravermelho do nanocompósito [Ru(salen)(NO)(H ₂ O)] _(x) -Montmorilonita (STX-1), em pastilha de KBr.	36
Figura 14. Representação esquemática da possível acomodação do complexo [Ru(salen)(NO)(H ₂ O)] ⁺ entre as lamelas da argila montmorilonita-STX1.	37
Figura 15. Espectro de ¹ H-RMN de salen em clorofórmio deuterado. A região entre 7.8 e 6.4 encontra-se expandida.	39
Figura 16. Espectro de ¹ H-RMN de [Ru(salen)(NO)(Cl)] em diclorometano deuterado. As regiões de 7.7 a 7.4 e de 4.8 e 3.5 ppm encontram-se expandidas.	41
Figura 17. Espectro de ¹ H-RMN em acetona deuterada de [Ru(salen)(NO)(H ₂ O)] ⁺ imediatamente após a dissolução (acima) e 30 minutos após (abaixo). Note a diminuição do pico ao redor de 3.3 ppm relativo aos hidrogênios da água coordenada ao rutênio. A região entre 8.0 e 6.5 ppm encontra-se expandida em ambos os espectros.	43
Figura 18. Representação de ORTEP para a espécie complexa: [Ru(salen)(NO)(Cl)].	45
Figura 19. Representação de ORTEP para a espécie complexa [Ru(salen)(NO)(H ₂ O)] ⁺ .	46
Figura 20. Definição dos eixos para a espécie [Ru ^{II} (salenin) ₂].	47
Figura 21. Diagrama de orbital molecular qualitativo para o complexo planar [Ru ^{II} (salenin) ₂] modelo de [Ru ^{II} (salen)].	48

- Figura 22.** Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para o complexo $\{Na[Ru(salen)(Cl)_2]\}$ em acetonitrila, $2,7 \times 10^{-5}$ mol/L, em cela de quartzo com caminho ótico de 1 cm. 49
- Figura 23.** Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para o complexo $[Ru^{III}(salen)(NO)(Cl)]$, em acetonitrila, $7,16 \times 10^{-5}$ mol/L, em cela de quartzo com caminho ótico de 1 cm. 50
- Figura 24.** Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para o complexo $[Ru^{II}(salen)(NO)(H_2O)]^+$, em solução aquosa, $4,47 \times 10^{-5}$ mol/L, em cela de quartzo com caminho ótico de 1 cm. 51
- Figura 25.** Difrátogramas de raios-X dos compostos $2H-MoS_2$ (A), $Li_x(H_2O)_y-MoS_2$ ($x \sim 0,1$) (B) e do $[Ru(salen)(NO)(H_2O)]_{(x)}-MoS_2$ ($x \sim 0,1$) (C). Utilizou-se silício metálico como padrão interno. 55
- Figura 26.** Representação esquemática proposta para o nanocompósito $[Ru(salen)(NO)(H_2O)]_{(x)}-MoS_2$ ($x \sim 0,1$). Adaptado, com escalas aproximadas, a partir das referências 25 e 49. 56
- Figura 27.** Expansão do pico 002 do nanocompósito $[Ru(salen)(NO)(H_2O)]_{(x)}-MoS_2$ mostrando os parâmetros B e θ_B . 57
- Figura 28.** Difrátogramas de Raios-X de Pó da argila Montmorilonita (STX-1) (A) com uma redução de 10x (B) e $[Ru(salen)(NO)(H_2O)]_{(x)}-Montmorilonita$ (STX-1) (C). *silício metálico utilizado como padrão interno. 59
- Figura 29.** Esquema de distância interplanar basal do argilo mineral montmorilonita. 61
- Figura 30.** Expansão do pico 001 do nanocompósito $[Ru(salen)(NO)(H_2O)]_{(x)}-Montmorilonita$ (STX-1) mostrando os parâmetros B e θ_B . 61
- Figura 31.** Espectro EDS do nanocompósito $[Ru(salen)(NO)(H_2O)]_{(x)}-MoS_2$ ($x \sim 0,1$). Tensão de 15 kV. 64
- Figura 32.** Espectro EDS do nanocompósito $[Ru(salen)(NO)(H_2O)]_{(x)}-MoS_2$ ($x \sim 0,1$). Tensão de 30 kV. 65
- Figura 33.** Espectro EDS de Argila Montmorilonita (STX-1). Tensão de 15 kV. 66
- Figura 34.** Espectro EDS do nanocompósito $[Ru(salen)(NO)(H_2O)]_{(x)}-Montmorilonita$ (STX-1), obtido em metanol. Tensão de 15 kV. 67
- Figura 35.** Curva de análise térmica, TG e DSC, para a decomposição, ao ar, do nanocompósito $[Ru(salen)(NO)(H_2O)]_{(x)}-Montmorilonita$ (STX-1) obtido em metanol. Taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$ a partir da temperatura ambiente. 69
- Figura 36.** Curva de análise térmica, TG e DSC, para a decomposição, ao ar, do nanocompósito $[Ru(salen)(NO)(H_2O)]_{(x)}-Montmorilonita$ (STX-1) obtido em água. Taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$ a partir da temperatura ambiente. 70
- Figura A1.** Espectro de absorção na região do infravermelho do produto majoritário, obtido nas tentativas de síntese do complexo $[Ru(salen)(NO)(Cl)]$, em pastilha de KBr. 86
- Figura A2.** Esquema representativo da influência do ácido de Lewis, $[Ru(salen)(NO)(H_2O)]^+$, na energia de ativação em uma reação de Diels-Alder. 87
- Figura A3.** Espectro de absorção na região do infravermelho do salicilaldeído, em janela de NaCl. 88

Figura A4. Espectro de absorção na região do infravermelho da etilenodiamina, em janela de NaCl.	88
Figura A5. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\{\text{Na}[\text{Ru}(\text{salen})(\text{Cl})_2]\}$, em janela de polietileno.	89
Figura A6. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$, em janela de polietileno.	89
Figura A7. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$, em janela de polietileno.	90
Figura A8. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para o ligante salen, em acetonitrila. Cella de quartzo com caminho ótico de 1 cm.	90
Figura A9. Curva de análise térmica, TG e DSC, para a decomposição, ao ar, Montmorilonita (STX-1) obtido em água. Taxa de aquecimento de 5° C/min a partir da temperatura ambiente.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Lista de reagentes e suas origens.	15
Tabela 2. Atribuições tentativas dos modos vibracionais característicos dos espectros de absorção na região do infravermelho para o salen e seus complexos de rutênio: $\{Na[Ru(salen)Cl_2]\}$, $[Ru(salen)(NO)Cl]$ e $[Ru(salen)(NO)(H_2O)](NO_3)$ (cm^{-1})	28
Tabela 3. Deslocamentos químicos ($\Delta\delta$) em ppm, para os prótons dos compostos: salen $[Ru(salen)(NO)(Cl)]$ e $[Ru(salen)(NO)(H_2O)]^+$, obtidos a partir de 1H -RMN.	44
Tabela 4. Relação Mg/Si, Al/Si e Ca/Si na montmorilonita (STX-1) e no nanocompósito $[Ru(salen)(NO)(H_2O)]_{(x)}$ -Montmorilonita (STX-1)	68
Tabela 5. ΔH , atribuição e perda em massa e mol dos processos de decomposição térmica dos nanocompósitos $[Ru(salen)(NO)(H_2O)]_{(x)}$ -Montmorilonita (STX-1), obtidos em água e entre parênteses, em metanol.	71
Tabela A1: Variações reacionais consideradas na tentativa de se obter o composto $[Ru(salen)(NO)(Cl)]$, todas com um período de refluxo de 24 horas, solvente DMF e atmosfera de argônio.	85
Tabela A2. Massas em porcentagem, obtidas através da medida de Fluorescência de Raios-X com detector EDS, para: a argila montmorilonita e o nanocompósito $[Ru(salen)(NO)(H_2O)]_{(x)}$ -Montmorilonita (STX-1), obtido em metanol. Tensão de 15 keV.	91

LISTA DE ABREVIATURAS

1T-MoS ₂	= fase octaédrica distorcida para o dissulfeto de molibdênio
2H-MoS ₂	= fase trigonal prismática para o dissulfeto de molibdênio
bipy	= bipyridina
CCDC	= Cambridge Crystallographic Data Centre
COD	= ciclooctadieno
DMF	= dimetilformamida
DSC	= calorimetria diferencial de varredura
EDS	= energia dispersiva de raios-X
HOMO	= orbital de maior energia ocupado
IV	= infravermelho
LUMO	= orbital de menor energia desocupado
MCM – 22	= zeólita com janela de 12 Å
MCM – 41	= alumino-silicato
MS ₂	= dissulfeto metálico
<i>n</i> -BuLi	= <i>n</i> -butillítio
<i>n</i> -Oct	= <i>n</i> -octano
Oac	= acetato
OMQ	= orbital molecular qualitativo
ORTEP	= Oak Ridge Thermal Ellipsoids Program
PCy ₃	= triciclohexilfosfina
PMA	= poli-metil-acrilato
py	= piridina

RMN	= ressonância magnética nuclear
RPE	= ressonância paramagnética eletrônica
salen	= bis(salicilideno)etilenodiamina
salenin	= salicilidenimina
STX-1	= variedade de argila montmorilinita
TCML	= transferência de carga metal ligante
TG	= termogravimétrica
TLC	= cromatografia em camada delgada
UV	= ultravioleta
UV-vis	= ultravioleta-visível
VPI – 5	= zeólita com janela de 18 Å

I- Introdução e Objetivo

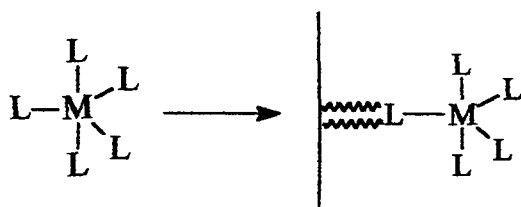
A imobilização de complexos catalisadores em matrizes sólidas gera sistemas que podem apresentar atividade catalítica característica do sistema homogêneo e a facilidade de recuperação de um catalisador heterogêneo.

Esta facilidade de recuperação do catalisador do meio reacional, torna-se mais importante no caso dos catalisadores que utilizam ligantes quirais extremamente caros (1,2,3,4).

O objetivo desta transformação, obtida através da imobilização, pode e tem sido considerada por diferentes estratégias:

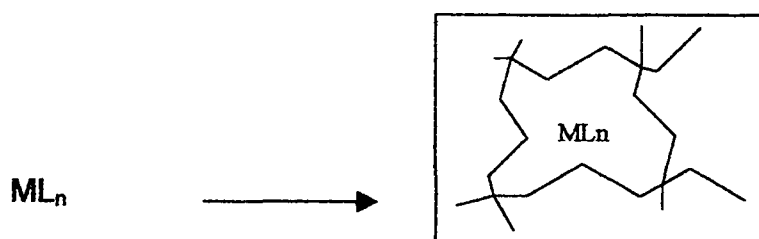
1º Caminhos que tentam preservar a esfera de coordenação do metal, que pode ser realizado:

a) através da ancoragem de catalisadores homogêneos em um óxido inorgânico ou em um polímero orgânico via ligações ou interações (eletrostática, adsorção, iônica) entre o sólido e um (ou mais) ligante(s) em uma posição distante do centro metálico, conforme mostra o esquema 1:



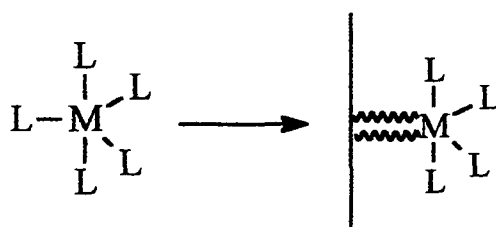
esquema 1

b) através do encapsulamento do catalisador, em um poro de um sólido inorgânico ou orgânico, conforme mostra o esquema 2:



esquema 2

2º Caminhos que envolvem a ancoragem do complexo metálico via uma interação direta entre o centro metálico e um átomo da superfície, conforme o esquema 3:



esquema 3

Este procedimento implica em mudanças na esfera de coordenação do centro metálico, ao qual está incluído um novo ligante o “sólido”. Duas situações devem ser consideradas separadamente:

a) o complexo metálico precursor é um catalisador homogêneo, mas a partir do momento em que é suportado, sua estrutura pode mudar drasticamente, o que pode alterar suas características catalíticas em relação às do seu precursor homogêneo, tornando-o um novo catalisador heterogêneo, com propriedades distintas do seu precursor;

b) o complexo metálico precursor não é um catalisador. Ele é escolhido em função da sua reação com o suporte apresentar uma ancoragem ideal. Na segunda

etapa, este complexo suportado é quimicamente transformado em um catalisador molecular suportado, designado para uma determinada reação.

1.1. Vantagens da Imobilização de Complexos Catalisadores

Alguns trabalhos (5,6,7) mostram que esta mudança de fase, da homogênea para a heterogênea, favorece um aumento na seletividade (estereoseletividade e regioseletividade) da espécie catalítica, devido ao restrito acesso dos substratos aos centros ativos, decorrente não apenas de fatores geométricos, como também por processos de difusão. Alguns catalisadores heterogêneos podem apresentar um comportamento semelhante aos sistemas enzimáticos, por exemplo a oxidação de fenóis com O_2 pelo dímero acetato de cobre (II) incorporado em zeólitas do tipo MCM-22 ou VPI-5 (6a). O complexo $[Mn^{II}(bipy)_2]^{2+}$, imobilizado em mesoporos da zeólita AL-MCM-41 apresenta alta atividade catalítica na oxidação do estireno, já o cátion $[Zr(\eta-C_5H_5)_2Me]^+$, incluso em lamelas do filosilicato laponita, catalisa a polimerização do propileno (6b).

1.2. Suporte Sólido Inorgânico e Catiônico

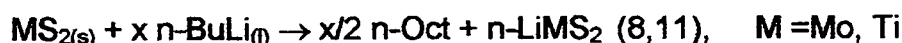
1.2.1. Dicalcogenetos

Dentre os sólidos que podem ser utilizados como suporte estão os dicalcogenetos de metais de transição dos grupos 8, 9 e 10 do tipo MX_2 (M = metal, X = S, Se, Te) os quais cristalizam em estruturas lamelares (bidimensionais) (8,9). Os átomos que constituem este tipo de lamela, estão ligados por forças de natureza covalente. As lamelas são eletricamente neutras, e estão unidas entre si por forças

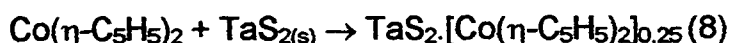
fracas do tipo van der Waals, conferindo assim propriedades físicas anisotrópicas ao material (9,10,11). A Figura 1 mostra a estrutura esquemática de dissulfeto de molibdênio hexagonal. Esta estrutura lamelar permite a intercalação de espécies com tamanhos variados como íons, átomos ou até mesmo moléculas grandes como aminas protonadas do tipo $C_{18}H_{37}NH_3^+$, proporcionando assim maior flexibilidade no processo de imobilização comparada com estruturas mais rígidas, como as zeólitas. Esta flexibilidade surge em função da esfoliação da matriz (separação de lamelas individuais) produzindo uma suspensão de monolamelas, em um solvente apropriado. Essas monolamelas podem ser reagrupadas em uma etapa posterior após um processo de adsorção de moléculas na superfície. A relativa facilidade com que estes materiais são esfoliados e posteriormente regenerados, tem permitido o encapsulamento de uma larga variedade de espécies hóspedes (13) as quais incluem cátions metálicos (12), moléculas orgânicas neutras, "clusters", metallocenos, porfirinas e também estruturas poliméricas (11).

Esta mistura de dois compostos em nível molecular gera uma nova espécie denominada nanocompósito (13).

A intercalação de cátions exige que as lamelas sejam reduzidas através de processos químicos ou eletroquímicos. A intercalação do cátion lítio (equação 1) e cátion cobaltocênio (equação 2) são exemplos típicos.



equação 1



equação 2

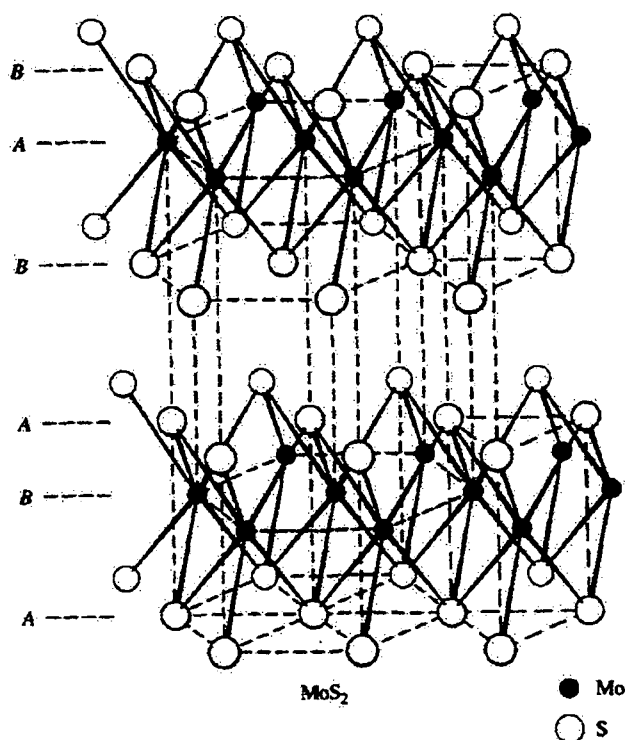


Figura 1. Estrutura tridimensional do dissulfeto de molibdênio 2H-MoS₂ (49).

O dissulfeto de molibdênio hexagonal, 2H-MoS₂, é um material de estrutura lamelar, semicondutor, termodinamicamente estável. Em sua estrutura os átomos de molibdênio estão coordenados a seis átomos de enxofre formando um prisma trigonal regular. A espécie pode apresentar-se também com um arranjo trigonal metaestável, 1T-MoS₂, com características metálicas e estrutura lamelar onde os átomos de molibdênio estão provavelmente hexacoordenados formando octaedros distorcidos (14).

O dicalcogeneto 2H-MoS₂ só pode ser intercalado após um processo de redução com agentes extremamente fortes, *n*-BuLi (11), NaBH₄ (15), LiAlH₄ e LiBH₄ (16).

1.2.2. Argila Montmorilonita (STX-1)

A montmorilonita é uma argila da família da smectita (17), com uma estrutura em camadas formadas por tetraedros de SiO_4 e octaedros de AlO_6 . O AlO_6 está presente entre dois tetraedros de SiO_4 com seus átomos de oxigênio nos ápices do tetraedro compartilhados com o octaedro, resultando em uma forma “sanduíche”, como mostra a Figura 2. Neste material alguns íons Al^{3+} são substituídos por um íon divalente (como Mg^{2+} e Fe^{2+}) gerando uma deficiência de carga. Essa deficiência é balanceada por cátions hidratados trocáveis (por exemplo: Na^+ , K^+ , Ca^{++}) intercalados nas lacunas interlamelares e adsorvidos nas superfícies externas das lamelas na argila. Os cátions trocáveis não estão representados na Figura 2. Da mesma forma que nos dicalcogenetos, as camadas estão agrupadas através de forças fracas do tipo dipolo-dipolo, van der Waals (17), conferindo ao material propriedades físicas anisotrópicas. Este material apresenta uma menor flexibilidade no processo de intercalação comparada com a obtida pelos dicalcogenetos porém, dispensa os processos redox que antecedem a etapa de imobilização uma vez que a mesma se dá pela substituição dos cátions trocáveis. A capacidade de troca de cátions da montmorilonita (STX-1) é de 84,4 miliequivalentes por 100 g de argila (17). A fórmula mínima para a montmorilonita é: $\text{M}^{+}_{x+y}(\text{Al}_{2-y}\text{Mg})(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (17).

A composição química mínima para a montmorilonita STX-1 em mol/100 mg de acordo com os dados presentes no Apêndice para esta argila é: $[\text{Si}(1,17 \times 10^{-3}).\text{Al}(3,1 \times 10^{-4}).\text{Ti}(2,3 \times 10^{-6}).\text{Fe}(8,5 \times 10^{-6}).\text{Mn}(1,0 \times 10^{-7}).\text{Mg}(7,8 \times 10^{-5}).\text{Ca}(2,3 \times 10^{-5}).\text{Na}(7,4 \times 10^{-6}).\text{K}(1,4 \times 10^{-6}).\text{F}(7,1 \times 10^{-5}).\text{P}(3,12 \times 10^{-7}).\text{S}(3,4 \times 10^{-5})]$ (62)

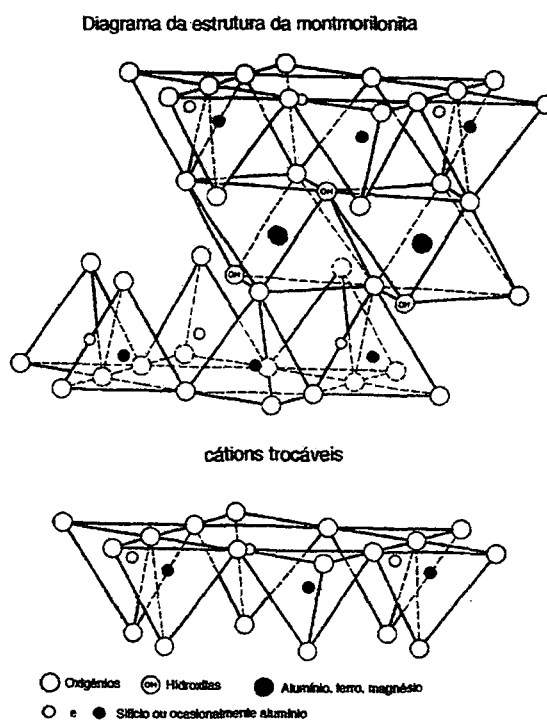


Figura 2. Estrutura tridimensional da argila montmorilonita.

1.3. A busca de um sistema catalítico viável para o nosso estudo

Sistemas formados por complexos catalisadores homogêneos clássicos, bem documentados e de baixo custo foram levantados na literatura¹, visando aos que obedeciam aos seguintes critérios²:

- 1) a espécie catalítica deve ser catiônica, para possibilitar a imobilização;
- 2) o ciclo catalítico homogêneo deve ter sido proposto na literatura, possibilitando a compreensão do mecanismo catalítico;
- 3) a carga total da espécie ativa deve ser invariável no decorrer do ciclo catalítico (para evitar o possível desligamento ou lixiviação da matriz);

¹ Chemical Abstracts e Current Contents.

² Estabelecidos pelo grupo de estudo.

4) a espécie ativa, durante as etapas do ciclo, apenas liga-se e dissocia-se de reagentes, substratos e produtos neutros, para evitar a desativação da espécie catalítica.

A partir destes requisitos obteve-se um conjunto de trabalhos que relatam estudos sobre a aplicação de vários complexos metálicos e organometálicos nos mais variados tipos de reações catalíticas de: carbonilação (5), oxidação (18), acoplamento (19), hidroformilação (20a,20b), epoxidação (18a,18b), hidrogenação (21-24) e Diels-Alder (25). Alguns complexos catiônicos como por exemplo: $[\text{Mn}_3\text{O}_4\text{bipy}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ (18), $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-O})(\text{OAc})_5(\mu_2\text{-OH})(\text{py})_3]^{1+}$ (5), $[\text{Fe}(\text{PMA})]^{n+}$ (26), são aplicados em reações de oxidação e epoxidação mas, estes sistemas não obedecem aos critérios 3 e 4. O sistema de hidrogenação de alcenos catalisada por cátions organometálicos obedece a todos os quatro critérios. O precursor organometálico catiônico, o catalisador de Crabtree $[\text{Ir}(\text{COD})\text{py}(\text{PCy}_3)]^+$, Figura 3, é considerado um sistema clássico e é capaz de hidrogenar inclusive duplas tetrasubstituídas (21), porém, o seu alto custo o torna pouco atrativo.

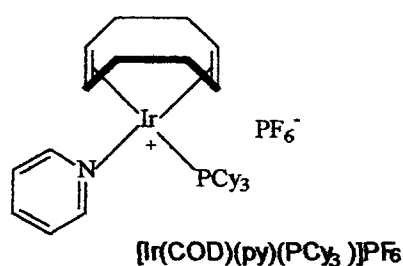
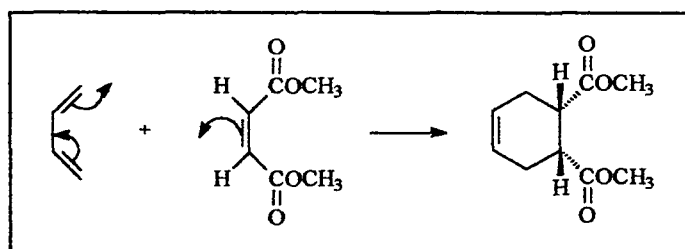


Figura 3. Precursor catalítico de Crabtree para reações de hidrogenação.

1.3.1. O sistema catalítico escolhido

O complexo catiônico de rutênio (II) $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+{}^3$ (Figura 4) destinado às reações de Diels-Alder (25,27,28) obedece aos quatro critérios e não hidrolisa, o que é sua principal vantagem em relação aos ácidos de Lewis tradicionais (25). Os complexos de Ru(II) são geralmente ricos em elétrons e consequentemente não atuam como ácidos de Lewis. A incorporação do ligante retirador de elétron o NO^+ , entretanto, transforma o rutênio em um ácido de Lewis. O rutênio (II) d^6 baixo-spin forma geralmente complexos octaédricos, rígidos, e eletroquimicamente estáveis (25). Com sua forma volumosa e a carga positiva localizada sobre o ligante axial NO^+ (25), este ácido de Lewis pode complexar-se a dienófilos, através do efeito lábil do ligante aquo, trans ao NO, podendo aumentar a velocidade de reação (29) de Diels-Alder de modo que ela se proceda até a baixas temperaturas. A equação 3 mostra uma reação típica de Diels-Alder.



equação 3

O rutênio (II) presente neste ácido de Lewis coordena-se ao grupo carbonil do dienófilo, aumentando o seu caráter retirador de elétron deste grupo. Este efeito diminui o nível de energia do orbital luno do dienófilo provocando a aproximação em energia do orbital homo do dieno permitindo uma superposição mais eficiente (29,30). (Figura A2).

³ Espécies de rutênio-salen são particularmente interessantes porque elas catalisam uma variedade de transformações orgânicas como oxidação e reações de Diels-Alder.

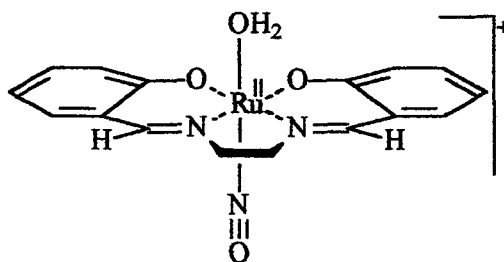


Figura 4. Complexo catiônico $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$.

Este catalisador homogêneo tem sido empregado em reações de Diels-Alder ($4n + 2$) com aplicação a vários substratos combinando dienos e dienófilos (25,27,31). O processo de imobilização para esta espécie complexa pode ser realizada via $\text{NO}^+ \text{---} \text{suporte}^-$, sem ocasionar grandes alterações ao redor do centro metálico o que o torna um forte candidato de estudo.

1.4. Ligante Nitrosil em Complexos como NO^+

A remoção de um elétron do orbital $2p\pi^*$ da molécula de NO gera o íon NO^+ , mais estável que o NO (Figura 5). O NO^+ apresenta-se em complexos metálicos como um fraco doador σ e um forte aceptor π . A adição de um elétron neste mesmo orbital do NO gera a forma NO^- (Figura 5).

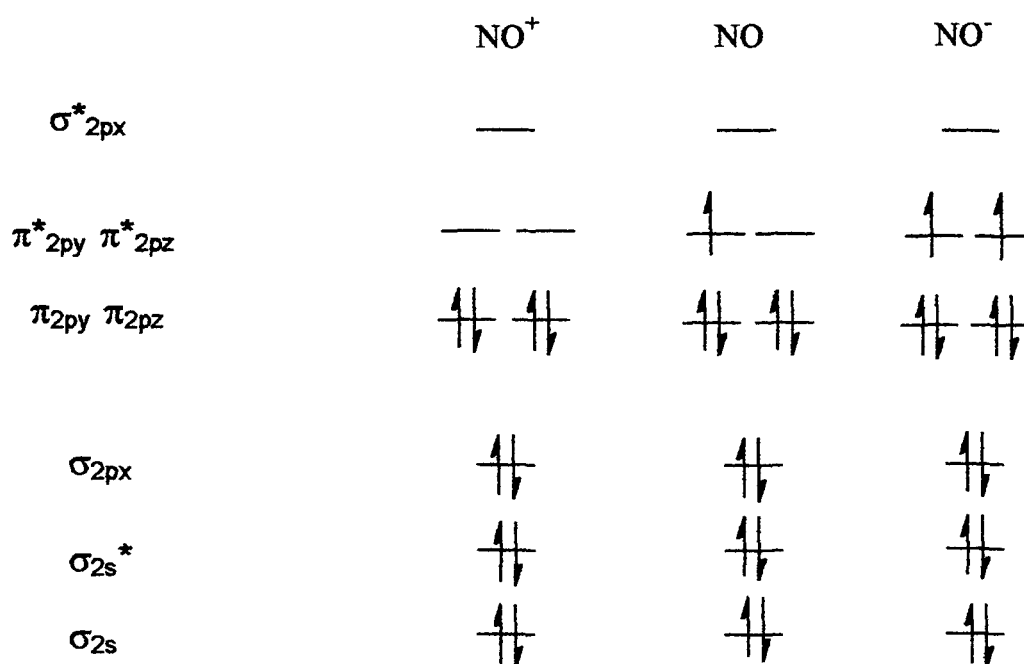


Figura 5. Distribuição eletrônica externa para as moléculas de NO⁺, NO e NO⁻.

A natureza eletrônica com que o monóxido de nitrogênio pode apresentar-se em um determinado complexo metálico, pode ser identificada por espectroscopia IV, através da banda de estiramento da ligação NO, $\nu(\text{NO})$. As bandas de absorção do $\nu(\text{NO})$ para suas várias formas são: NO⁺ em 2273 cm⁻¹, NO em 1880 cm⁻¹ e NO⁻ em 1366 cm⁻¹ (32).

Nos complexos nitrosil a $\nu(\text{NO})$ apresenta-se na região entre 1900 a 1500 cm⁻¹. Estudos de raios-X em complexos de nitrosil mostraram que o grupo M—NO pode assumir modos de coordenação linear e angular.

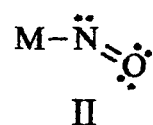
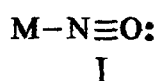


Figura 6. Modos de coordenação linear e angular para o ligante NO.

As estruturas I e II, Figura 6, mostram os modos de coordenação resultantes do nitrosil de acordo com a hibridização do átomo de N, neste caso sp e sp^2 respectivamente. De acordo com Haymore e Ibers (32) a distinção entre as geometrias linear e angular pode ser feita através do $\nu(\text{NO})$ presente em um grupo M-NO e será linear quando o valor do estiramento apresentar-se acima de 1620-1610 cm^{-1} e angular quando estiver abaixo.

1.5. Objetivo

1.5.1. Geral

Imobilizar catalisadores complexos homogêneos catiônicos em matrizes inorgânicas lamelares, visando o desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogêneos (nanocompósitos catalisadores).

1.5.2. Específico

Imobilizar o catalisador $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$ em MoS_2 e montmorilonita STX-1. Caracterizar os nanocompósitos através de métodos espectroscópicos, cristalográficos e térmicos.

2. Experimentais

2.1. Obtenção de Atmosfera Inerte

2.1.1. Argônio

Para a obtenção de atmosfera inerte utilizou-se argônio (White Martins Gases Industriais S/A) desoxigenado e seco.

Construção da coluna desoxigenadora:

Uma coluna de vidro com válvulas (Figura 7) foi preenchida com MnO_2 (15,6 g, 0,18 mol), disperso por forças mecânicas, em vermiculita (quantidade compatível com o volume da coluna) (33).

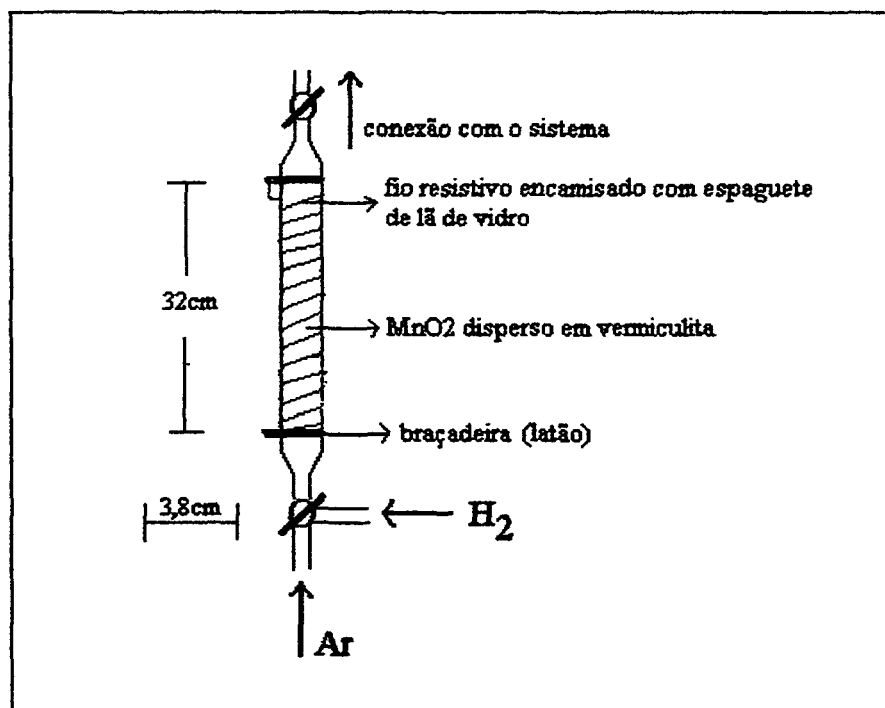
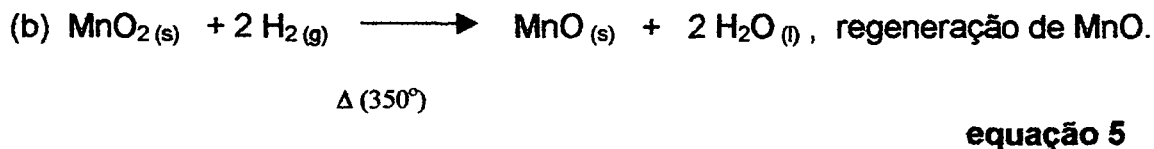
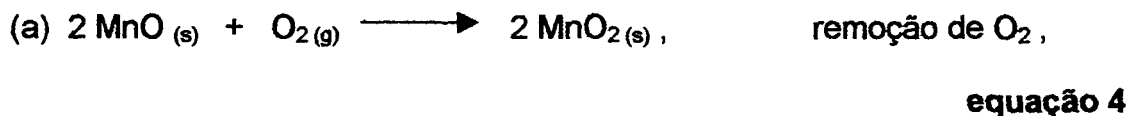


Figura 7. Coluna desoxigenadora e secante.

A remoção de O_2 se dá segundo a equação 4.

Reações envolvidas durante o processo



O processo de regeneração do MnO é realizado através da passagem de corrente elétrica (38 V) pela resistência (resistividade = 2,5 Ω) em torno da coluna, juntamente com o fluxo de gás hidrogênio (15 % em nitrogênio) por dentro da coluna invertida⁴. A temperatura no interior da coluna alcança 350°C. A regeneração se dá segundo a equação 5.

2.2. Solventes Orgânicos

Solventes

A pureza dos solventes empregados nas sínteses e medidas experimentais foi verificada através de Cromatografia Gasosa antes de serem utilizados. Alguns dos solventes foram purificados e secados conforme métodos usuais (34).

Metanol (m/mol=32,0 g, p.e.=64,5°C)

Em um balão de 1000 mL, adicionou-se 5 g de magnésio seguido de 0,5 g de iodo. Aqueceu-se sob refluxo uma pequena parte do metanol (200 mL) por 1 hora. O restante do volume do metanol foi adicionado e manteve-se o refluxo por mais 2 horas em seguida destilou-se o metanol e estocou-se em balão fechado (34).

⁴ Inverte-se a coluna para facilitar a saída de água.

Diclorometano (m/mol=84,9 g, p.e.=40,0 °C)

Misturou-se o volume necessário com pequenas porções de ácido sulfúrico concentrado e agitou-se por 12 horas, repetiu-se esta etapa até que a camada de ácido permanecesse incolor. Em seguida lavou-se a fase orgânica com água, solução de hidróxido de sódio 5 % e água novamente. Após uma pré-secagem com cloreto de cálcio anidro o solvente foi destilado e armazenado em um frasco escuro contendo peneira molecular com 3 Å (Aldrich) (34).

N,N-Dimetil formamida (DMF) (OmniSolv, grau espectroscópico) (m/mol=73,1 g, p.e.(°C)=76° C/39 mm, 153° C/760 mm)

Destilou-se sob pressão reduzida. O destilado foi coletado em um frasco "Schlenk" contendo peneira molecular de 3 Å (Aldrich) previamente ativada em mufla a 250 °C por 2 horas.

2.3. Reagentes

Os reagentes utilizados nas etapas de síntese do complexo [Ru(salen)(NO)(H₂O)](NO₃) estão citados na Tabela 1.

Tabela 1. Lista de reagentes e suas origens.

Reagente	Procedência
<i>RuCl₃.3H₂O</i>	Strem Chemicals
<i>Salicilaldeído</i>	Merck
<i>AgNO₃</i>	Aldrich
<i>2H-MoS₂</i>	Aldrich (99 %)
<i>Montmorilonita STX-1</i>	Clay Minerals Society

Etilenodiamina (m/mol=60,1 g, p.f.=11,0 °C, p.e.=117,0 °C, d=0,895)

Agitou-se 200 mL deste, em presença de peneira molecular de 3 Å, previamente ativada, por 12 horas. Isolou-se a peneira e adicionou-se ao solvente 5,0 g de óxido de cálcio e 3,0 g de hidróxido de potássio, agitou-se por 24 horas. Filtrou-se e destilou-se em seguida. Após, transferiu-se para um frasco escuro e ao abrigo da luz (34).

NaH (Aldrich, emulsão 60 % em nujol)

A dispersão de hidreto de sódio em óleo mineral, foi lavada 3 vezes, em um "Schlenk", com hexano seco. O solvente foi retirado sob vácuo e obteve-se um pó fino de cor levemente acinzentada.

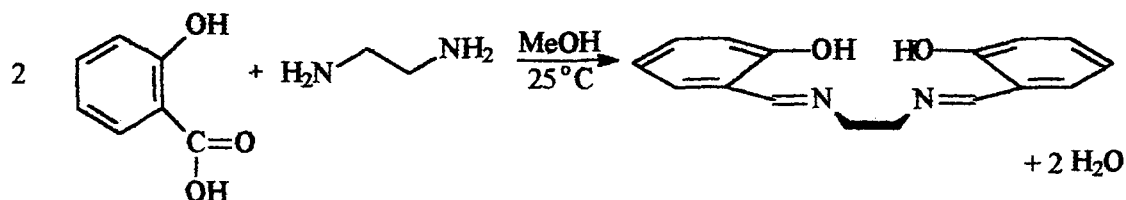
2.4. Síntese dos Complexos e dos Nanocompósitos

Esta seção abordará a síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$ a partir de uma nova metodologia de síntese desenvolvida durante a execução deste trabalho, envolvendo a formação das espécies precursoras $\{\text{Na}[\text{Ru}(\text{salen})(\text{Cl}_2)]\}$ e $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$. Descrição das sínteses dos ligantes salen e NO, e também a formação dos nanocompósitos a partir deste complexo catiônico. As reações tentativas realizadas pelo método de Bosnich (25) visando a obtenção deste complexo catiônico, estão descritas no Apêndice.

2.4.1. Síntese do Ligante Salen (35)

Esta base de Schiff foi preparada através da mistura de quantidades estequiométricas da amina (etilenodiamina, 8 mmol) e do aldeído (salicilaldeído, 16

mmol) em metanol, por 10 minutos em um frasco "Schlenk" sob agitação. (equação 6).



equação 6

A recristalização do produto sólido foi realizada através de extração "Soxhlet", com metanol. Este composto foi analisado através das espectroscopias de ressonância magnética nuclear, infravermelho e ultravioleta-visível⁵.

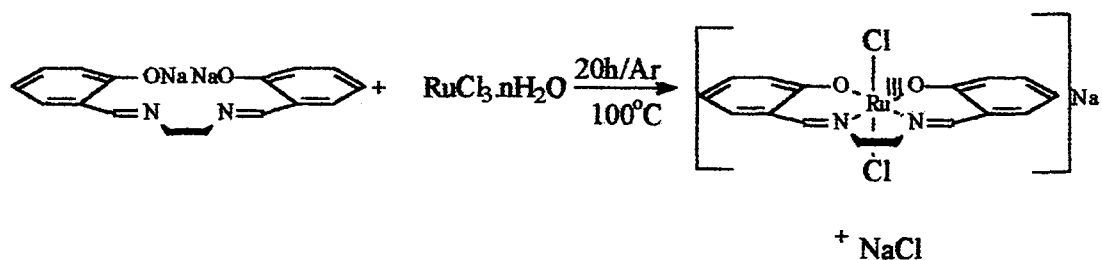
2.4.2. Síntese do Complexo $\{\text{Na}[\text{Ru}(\text{salen})(\text{Cl})_2]\}$ ⁶

Em uma "glove bag" sob atmosfera de argônio, 0,14 g de NaH (6,0 mmol) foi solubilizado em 15 mL de DMF. Após 20 minutos 0,81g do ligante salen (3,0 mmol) foi adicionado, houve a formação de uma solução amarelo clara. A mistura foi mantida em repouso por 30 minutos, para que todo salen fosse convertido a $[\text{Na}_2(\text{salen})]$, houve liberação de hidrogênio. A seguir em um frasco "Schlenk", misturou-se 0,77 g de $(\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ (3,0 mmol) com 15 mL de DMF. A esta última mistura foi adicionada a solução amarelo clara de $[\text{Na}_2(\text{salen})]$. A mistura resultante foi mantida sob refluxo por um tempo aproximado de 20 horas com agitação constante e em atmosfera de argônio. Formou-se uma solução verde intensa (equação 7). Esta solução será usada na síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$ e

⁵ Os espectros de UV-vis e IV estão no Apêndice.

⁶ A fórmula $\{\text{Na}[\text{Ru}(\text{salen})\text{Cl}_2]\}$ ainda não foi confirmada e por isso foi colocada entre chaves.

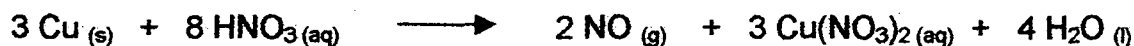
contém a espécie $\{\text{Na}[\text{Ru}(\text{salen})\text{Cl}_2]\}$.



equação 7

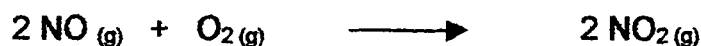
2.4.3. Geração do Monóxido de Nitrogênio

Foi obtido através da redução do ácido nítrico diluído (33%) pelo cobre metálico, de acordo com a equação 8.



equação 8

O gás foi gerado em frasco de “Kipp” e passado por uma solução aquosa concentrada de hidróxido de potássio. Essa solução retira vapores de ácido nítrico arrastados pelo fluxo de NO. A saída do frasco lavador contendo KOH foi conectada à entrada de um “trapp” que continha (CaCl_2) , para retirar a umidade do gás NO. O monóxido de nitrogênio reage rapidamente com o oxigênio do ar, para formar o dióxido de nitrogênio, de acordo com a equação 9 que segue:



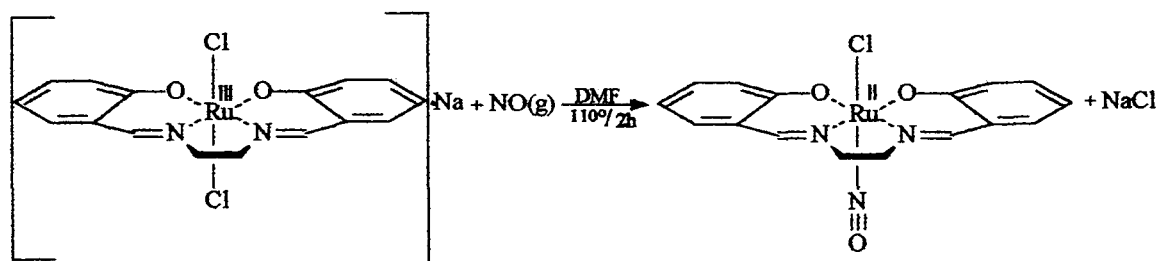
equação 9

O NO_2 pode ser observado pela sua coloração castanho-avermelhada. Para reter o NO_2 , foi utilizado um “trapp” contendo cal sodada.

2.4.4. Síntese e Purificação do Complexo [Ru(salen)(NO)(Cl)]

A síntese foi feita através da metodologia desenvolvida durante a execução deste trabalho⁷.

Em um frasco "Schlenk" borbulhou-se o monóxido de nitrogênio na solução verde, obtida conforme descrição no item 2.4.2, contendo $\{\text{Na}[\text{Ru}(\text{salen})\text{Cl}_2]\}$ por 2 horas e meia, mantendo sempre o sistema sob refluxo e com agitação constante. Formou-se uma solução castanho-avermelhada (equação 10). A seguir, todo o DMF foi retirado sob pressão reduzida, deixando um resíduo castanho no fundo do balão, este foi solubilizado em 40 mL de diclorometano e filtrado em papel quantitativo. O volume do filtrado foi reduzido para 10 mL obtendo-se uma solução castanho-avermelhada⁸, contendo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$.



equação 10

2.4.4.1. Purificação do Complexo [Ru(salen)(NO)(Cl)]

A purificação foi realizada através de cromatografia líquida em coluna, utilizando-se de sílica-gel (Merck, 0,05 – 0,20 mm), após um minucioso estudo em

⁷ A síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$ foi feita evitando-se a irradiação direta de luz, pois, descobriu-se que o composto é fotossensível.

⁸ A partir desta etapa manuseou-se o sistema ao ar.

cromatografia TLC (27)⁹, para verificar o número de espécies presentes e também a relação RF destes com o produto. Através deste estudo foi possível chegar a uma mistura de solventes, cuja polaridade forneceu resolução satisfatória, apresentando a separação de 5 compostos, sendo o terceiro, o produto desejado¹⁰ com RF \approx 2 cm (em TLC).

O produto da reação descrita no item 2.4.4, foi dissolvido na mistura de solventes metanol/diclorometano (~2 mL) e em seguida aplicado na coluna com o auxílio de uma pipeta de "Pasteur". Durante a adição do solvente à coluna observou-se a separação dos cinco compostos antes observados na TLC, isolou-se a terceira fase e concentrou-se o solvente à pressão reduzida para 30 mL¹¹. Adicionou-se 1 mL de hexano, para provocar a precipitação e manteve-se o produto a 5° C por 24 horas. Após este período, isolou-se por filtração um sólido cristalino de coloração escura, este sólido apresentou um traço marrom, sobre papel. Rendimento calculado com base no $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de partida, 0,490 g (40 %). Este produto foi submetido a análises espectroscópicas nas regiões do infravermelho, ultravioleta-visível, ressonância paramagnética eletrônica e ressonância magnética nuclear e foi identificado como $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$. Análise elementar em % considerando a presença de uma molécula de diclorometano, teórico: C(39,44), H(3,11) e N(8,12); experimental: C(40,30), H(3,12) e N(8,40).

⁹Preparou-se uma mistura de metanol/diclorometano (0,5 : 9,5) e num bquer de 200 mL colocou-se a sílica seguida do solvente, mexeu-se vigorosamente com um bastão de vidro e aplicou-se na coluna (4 cm de diâmetro por 12 cm de altura), passou-se a mistura de solvente através da sílica por alguns minutos, até que não houvesse mais bolhas de ar no interior da mesma. A seguir, aplicou-se a amostra reacional com seu volume reduzido para 2 mL, com o auxílio de uma pipeta de "Pasteur".

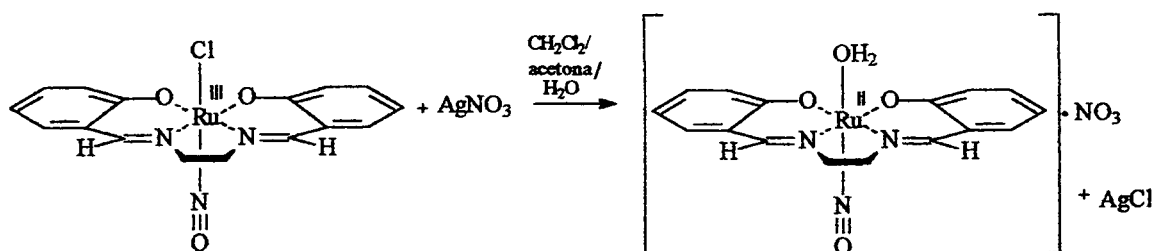
¹⁰ As fases apresentam cores distintas e foram analisadas por espectroscopia UV-Vis.

¹¹ É aconselhável que se isole o volume de interface entre a segunda e a terceira fases pois, ambas apresentam-se muito próximas.

2.4.5. Síntese de Sal com o Cátion Complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$

Em um frasco “Schlenk”, dissolveu-se 0,370 g do sólido $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$ em diclorometano/acetona (3:2), seguido de nitrato de prata pré-dissolvido em acetona e acrescido de algumas gotas de água, para provocar o deslocamento de cloreto. A mistura foi agitada por 3 horas¹² e ao final deste período, aqueceu-se levemente. Formou-se um precipitado branco no fundo do balão. A solução foi filtrada através de celite (4x). O volume do filtrado foi reduzido para 10 mL, adicionou-se hexano (2 mL) e armazenou-se a 5° C por 24 horas. Após este período isolou-se por filtração um sólido microcristalino marrom avermelhado.

Este produto foi submetido a análises espectroscópicas nas regiões do infravermelho, ultravioleta-visível, ressonância paramagnética eletrônica e ressonância magnética nuclear e foi identificado como $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$, equação 11. Análise elementar em % considerando a presença de uma molécula de água para cada molécula do complexo, teórico: C(38,79), H(3,66) e N(11,31); experimental: C(36,70), H(3,40) e N(10,77).



equação 11

¹² Em local protegido de luz direta.

2.4.6. Preparação da Suspensão de Monolamelas

A síntese do composto Li_xMoS_2 ($x \approx 1,0$) foi realizada em um frasco "Schlenk", reagindo-se 2H-MoS_2 (400 mg, Aldrich 99,5%) com $n\text{-BuLi}$ em hexano (10 mL, 1,6 M Aldrich) diluído em $n\text{-hexano}$ (10 mL), previamente tratado e seco. A matriz lamelar (2H-MoS_2) foi primeiramente submetida a série vácuo/injeção de argônio por 5 vezes, o último vácuo foi mantido ligado por 15 minutos. Em seguida adicionou-se o solvente seguido do $n\text{-BuLi}$.

Após 5 dias o frasco foi aberto sob atmosfera de argônio e o excesso de $n\text{-BuLi}$ foi removido com uma seringa de vidro acoplada a uma agulha metálica de 15 cm e a suspensão lavada com $n\text{-hexano}$ (5x, 5 mL), com intervalos de 30 minutos entre uma lavagem e outra, para decantação do material. O excesso de solvente foi removido sob vácuo, por cerca de 1 hora, até que se percebesse que o pó estivesse totalmente solto no fundo do frasco. Adicionou-se 100 mL de água destilada ao material sólido e esta mistura foi submetida a um banho de ultra-som por um período de 90 minutos (3x, com agitação manual a cada intervalo de 30 minutos).

A suspensão ($\text{pH} \approx 13$) foi centrifugada por 30 minutos a 5000 rpm e o sobrenadante sifonado. Adicionou-se ao resíduo mais 100 mL de água destilada e o procedimento de centrifugação foi repetido, o volume foi reduzido para 30 mL, através da retirada do sobrenadante. Esta suspensão final ($\text{pH} \approx 8$) foi armazenada sob refrigeração, contendo $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{-MoS}_2$ ($x \sim 0,1$) esfoliado¹³.

¹³ Todo o material sifonado foi combinado e tratado com HCl e o sólido formado foi isolado por filtração, seguido de um aquecimento à secura. A massa final foi pesada representando em 25% da massa inicial de MoS_2 .

2.4.7. Preparo do Nanocompósito: $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{(x)}\text{-MoS}_2$

Dissolveu-se em um erlenmeyer (30 mL) o composto $[\text{Ru}(\text{Salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (3,36 mg, 7 μmol) em 15 mL de metanol. Sob agitação constante, foi adicionado 1 mL da suspensão lamelar contendo $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{-MoS}_2$ ($x \sim 0,1$) esfoliado (1 mL \approx 63 μmol), utilizando-se uma seringa de 100 μL , para uma melhor visualização durante a formação do precipitado, que foi separado do meio com o auxílio de uma pipeta de “Pasteur” e submetido a série lavagem/centifugação (5x). O sólido escuro, isolado, foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho, difratometria de raios-X de pó e fluorescência de raios-X com detector EDS.

2.4.8. Síntese do Nanocompósito de $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{(x)}\text{-Montmorilonita (STX-1)}$

2.4.8.1. Síntese do $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{(x)}\text{-Montmorilonita (STX-1)}$ em Metanol

O complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ 19,19 mg (40,2 μmol) foi dissolvido em 9 mL de metanol e misturado com 67,03 mg de montmorilonita. A suspensão foi mantida sob agitação constante durante 24 horas e o frasco que a continha devidamente fechado. Após este período fez-se extração do cátion complexo excedente no meio através de sucessivas lavagens com metanol seguida de centrifugação à 3000 rpm. O resíduo foi então seco e submetido a análises de infravermelho, difratometria de raios-X de pó, fluorescência de raios-X com detector EDS, TG e DSC.

2.4.8.2. Síntese do $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_{(x)}$ -Montmorilonita (STX-1) em Água

O complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ 22,00 mg (46,0 μmol) foi dissolvido em 1,5 mL de água e misturado com 93,7 mg de montmorilonita (STX-1). A suspensão foi mantida sob agitação constante e devidamente fechada, durante 24 horas. Após este período coletou-se uma alíquota de 20 μL que foi diluída até um volume final de 10 mL em água, registrou-se o espectro ultravioleta-visível desta solução, com o objetivo de se estimar a concentração final. A extração do cátion complexo excedente no meio, foi realizada através de sucessivas lavagens com metanol seguidas de centrifugação à 3000 rpm. O resíduo argiloso (coloração amarela) foi então seco e submetido a análises de infravermelho, difratometria de raios-X de pó, fluorescência de raios-X com detector EDS, TG e DSC.

2.5. Aparelhagem e Técnicas Experimentais

Absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos foram obtidos num espectrômetro Bomem da Hartmann & Braun série BM com transformada de Fourier (FTIR), localizado no Departamento de Química da UFPR. As amostras foram dispersas em pastilha de KBr e analisadas na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros entre 600-250 cm^{-1} foram registrados em um Espectrofotômetro FTIR Bomem modelo DA8 com detector DTGS localizado no LAC-TEC, as amostras foram dispersas em nujol sobre uma janela de polietileno.

Absorção na região do ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos foram obtidos em um espectrofotômetro HP8452A "Diode Array" acoplado a um microcomputador, operando na região de 190 a 820 nm, localizado no Departamento de Química da UFPR. Utilizou-se cubetas de quartzo de caminho ótico igual a 1 cm. Os espectros foram obtidos em solução com concentração em torno de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solventes especificados durante as discussões dos resultados.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos no Departamento de Química da UFPR, utilizando um espectrômetro AC 80 MHz, Bruker. Utilizou-se tubos de vidro e solventes que estão especificados durante as discussões dos resultados.

Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

As investigações de RPE foram conduzidas em um espectrômetro Bruker ESP 300 E, operando em banda-X ($\sim 9,7 \text{ GHz}$), utilizando um campo de modulação de 100 kHz, localizado no Departamento de Química da UFPR. Os estudos foram realizados em tubos de quartzo em solução congelada (temperatura de nitrogênio líquido, 77 K). Os solventes utilizados são especificados durante as discussões dos resultados.

Difratometria de raios-X de pó

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Rigaku, com radiação $\text{CoK}\alpha_1 = 1,7902 \text{ \AA}$ (40 kV e 20 mA) e um monocromador de

grafite, colocado entre a amostra e o detector, localizado no Departamento de Física da UFPR. As medidas foram realizadas pelo modo reflexão com uma velocidade de varredura de 1° por minuto, tendo silício metálico como padrão interno. As amostras foram analisadas sob a forma de pó.

Espectro de Fluorescência de Raios-X com Detector EDS

As medidas de fluorescência de raios-X foram conduzidas em um Microscópio Philips, modelo XL30, com detector de EDS, modelo EDAX-CDU LEAP Detector, operando com uma tensão de 15 e 30 kV, localizado no LAC-TEC. As amostras foram preparadas em forma de pastilha.

Análise Térmica

As curvas de TG e DSC foram obtidas em um equipamento Netzsch STA série do modelo 409 EP, ao ar com taxa de aquecimento de 5° C/min.

3. Resultados e Discussão

A análise estrutural dos compostos sintetizados foi realizada primeiramente através da técnica de absorção no infravermelho, por ser de fácil manuseio, baixo custo, além de fornecer informações estruturais e funcionais relevantes. Os dados espectrais obtidos pelo infravermelho foram analisados em conjunto com os dados espectrais obtidos por outras técnicas, como ultravioleta-visível e ressonância magnética nuclear (RMN) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Para os nanocompósitos também foram realizadas medidas de análise térmica, TG e DSC, Difratometria de raios-X de pó e fluorescência de raios-X com detector EDS.

3.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

O objetivo desta seção é caracterizar o complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$, os seus precursores $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})\text{Cl}]$, $\{\text{Na}[\text{Ru}(\text{salen})(\text{Cl})_2]\}$ e o ligante salen através do espectro de absorção na região do infravermelho¹⁴.

Esta caracterização foi realizada atribuindo-se as bandas do $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$, comuns aos seus precursores e atribuindo-se as bandas do ligante salen em cada caso, Tabela 2.

¹⁴ Os espectros de infravermelho foram analisados entre 2000–400 cm^{-1} em pastilha de KBr e entre 600–200 cm^{-1} em janela de polietileno (amostra dispersa em mujol).

Tabela 2. Atribuições tentativas dos modos vibracionais característicos dos espectros de absorção na região do infravermelho para o salen e seus complexos de rutênio: $\{\text{Na}[\text{Ru}(\text{salen})\text{Cl}_2]\}$, $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})\text{Cl}]$ e $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ (cm^{-1})

No	salen	Ru(II) $\{\text{Na}[\text{Ru}(\text{salen})\text{Cl}_2]\}$	Ru(II) $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})\text{Cl}]$	Ru(II) $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$	Atribuição tentativa
1	1941(mf)				harmônicas e/ou combinação de frequências
2	1909(mf)				
3	1876(mf)				
4	1635(F)	1641(m)	1640(F)	1635(F)	$\nu_s(\text{C}=\text{N})$
5	1610(f)	1605(F)	1600(F)	1601(F)	$\nu_s(\text{C}-\text{C})$ do anel
6	1577(F)	1527(m)	1534(m)	1536(m)	
7	1493(F)	1464(m)	1463(m)	1465(m)	ν_s (C-C) do anel
8	1460(f)	1435(m)	1440(F)	1441(F)	
9	1415(m)	1384(f)	1393(f)	a	ν_{as} (C-C) do anel
10	1374(f)	1339(f)	1347(m)	a	
11	1281(F)	1287(m)	1298(F)	1298(F)	$\nu_s(\text{C}-\text{C}-\text{O})$
12	1148(F)	1080(mf)	1079(f)	1081(f)	$\nu(\text{C}-\text{O})$
13	1111(f)	1058(mf)	1052(f)		
14	1040(F)	1033(f)	1032(f)	1053(f)	
15	1020(F)	1019(f)	1132(m)	1031(f)	
16	857(F)	854(mf)	902(m)	902(m)	$\delta(\text{C}-\text{H})$
17	750(F)	760(m)	758(m)	758(m)	
18	645(f)	621(f)	625(f)	629(f)	δ (C=C) do anel
		603(f)	608(f)	609(f)	
19	563(f)		550(mf)	551(mf)	
				523(mf)	
20	477(f)	474(f)	477(f)	487(mf)	
				468(mf)	
21	430(f)	421(f)	422(mf)		$\delta(\text{C}-\text{C})$ do anel
22			1838F	1855(F)	$\nu(\text{N}=\text{O})$
23			392(F)	395(F)	$\nu(\text{Ru}-\text{N}(\text{NO}))$
24		364(m)	363(F)	366(F)	$\nu(\text{Ru}-\text{N}(\text{imina}))$
25		295-320(F)	317(m)		$\nu(\text{Ru}-\text{Cl})$
26				275-278(f)	Ru-O (H_2O)

F = forte; m = média; f = fraca; mf = muito fraca; ν = estiramento; δ = deformação angular
a = bandas obscurecidas pela absorção intensa do nitrato.

3.1.1. Espectro de Infravermelho do Ligante Salen.

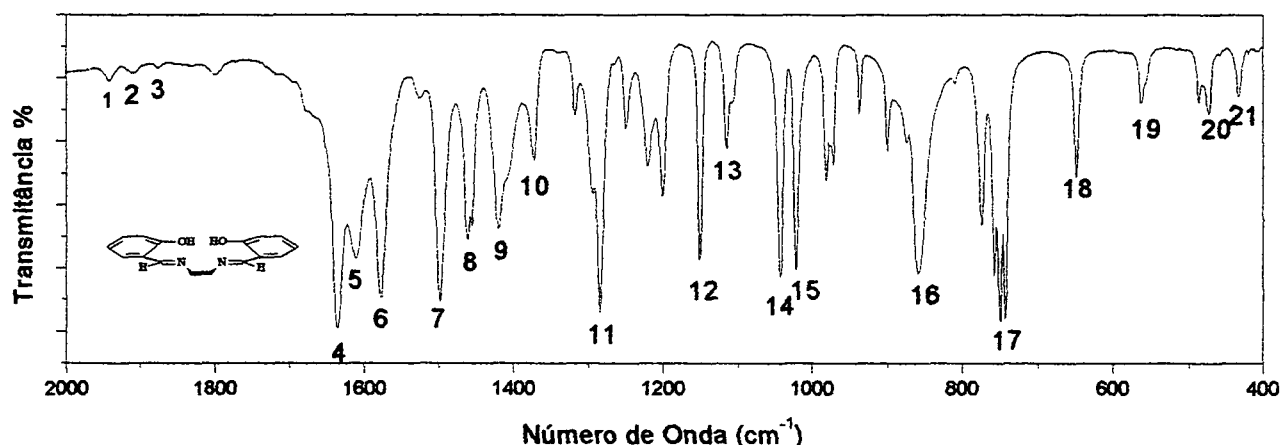


Figura 8. Espectro de absorção na região do infravermelho do composto salen, em pastilha de KBr.

As atribuições tentativas das bandas do composto salen, Figura 8, foram realizadas através da comparação empírica do espectro deste, com os dos seus precursores, salicilaldeído e etilenodiamina¹⁵ e em cada caso levou-se em consideração as atribuições já existentes na literatura para espécies com ligações similares (36,37). Na região de maior energia, aparecem bandas fracas (1941-1876 cm⁻¹, bandas 1,2 e 3). Estas bandas fracas indicam para o composto salen a substituição no anel em posição orto (37). O grupamento substituinte desta posição é uma imina (C=N-R) e sua banda de absorção por estiramento encontra-se em 1635 cm⁻¹ (banda 4); este resultado está de acordo com o observado em outros sistemas (28,38,25)¹⁶. Observa-se um conjunto de três dubletes entre 1610 e 1374

¹⁵ Os espectros de infravermelho do salicilaldeído e da etilenodiamina encontram-se no Apêndice (Figuras A3 e A4).

¹⁶ Esta banda será de grande auxílio na interpretação das espécies complexas.

cm^{-1} (bandas 5-6, 7-8, 9-10) os quais devem estar associados às vibrações do esqueleto envolvendo deformação axial das ligações carbono-carbono do anel. Estes dubletes dependem da natureza dos substituintes do anel (37). A banda de forte absorção presente em 750 cm^{-1} (banda 17), pode estar relacionada com a deformação angular de C-H fora do plano, enquanto que as de baixa intensidade na região de menor energia entre 645 e 430 cm^{-1} (bandas 18-21) são características de deformação angular C-C do anel, fora do plano. A banda presente em 1281 cm^{-1} (banda 11), pode ser atribuída ao grupo fenólico através de uma absorção por estiramento C=C-O. Esta banda está presente também no espectro do salicilaldeído, porém, 16 cm^{-1} mais larga. Esta diferença na largura de pico, deve estar associada ao maior número de acoplamentos presentes no salicilaldeído em consequência das interações intramoleculares possíveis, como por exemplo entre o hidrogênio fenólico e o oxigênio carboxílico, o que não é possível no seu produto de condensação. A região entre 1148 - 1020 cm^{-1} (bandas 12-15) apresenta bandas de relativa intensidade que provavelmente estão associadas aos estiramentos simétricos de C-O. Nesta faixa, observa-se também uma banda de média intensidade em 1111 cm^{-1} (banda 13) que poderia estar associada à deformação axial de C-N (C do grupo etil), porém esta absorção está presente no espectro do composto salicilaldeído e ausente no da etilenodiamina (Apêndice Figuras A3 e A4) fortalecendo a idéia de que a origem desta absorção seja devido à ligação C-O.

3.1.2. Espectro de Infravermelho do Complexo $\{\text{Na}[\text{Ru}(\text{salen})(\text{Cl})_2]\}$

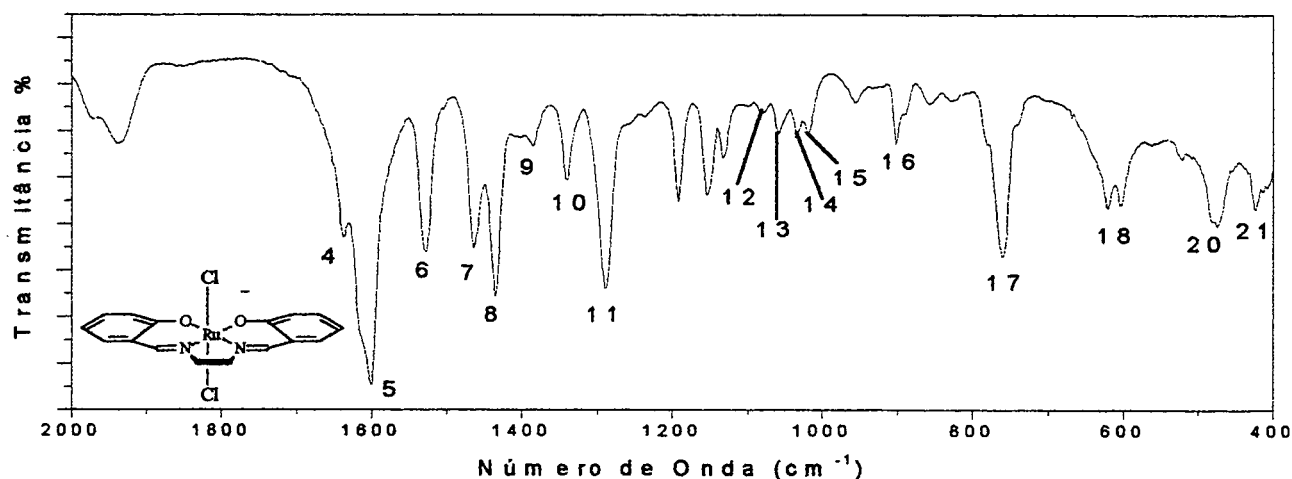


Figura 9. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\{\text{Na}[\text{Ru}(\text{salen})\text{Cl}_2]\}$, em pastilha de KBr.

O espectro de absorção da espécie $\{\text{Na}[\text{Ru}(\text{salen})\text{Cl}_2]\}$, Figura 9, não apresenta resolução para os harmônicos e combinados do anel di-substituído. Apresenta a banda de absorção do C=N em 1603 cm^{-1} (banda 4). A coordenação do salen com o rutênio (III), traz mudanças também, nas vibrações do esqueleto do anel, diminuindo a resolução dos dubletes característicos dos estiramentos C=C do anel, além de deslocá-los para regiões de menor energia. As deformações axiais das ligações C-O são deslocadas para menores energias e têm suas intensidades de absorção diminuídas, este fato pode estar diretamente relacionado com a maior rigidez adquirida pela estrutura do ligante salen em função do efeito de complexação com o rutênio.

As principais absorções do salen deslocam-se para regiões de menor energia no complexo. Este fato deve estar associado com uma possível mudança nas forças

de ligação devido ao efeito de complexação com o metal. Complexação esta, que pode ser evidenciada pelo estiramento da ligação Ru-Cl presente em 312 cm^{-1} (Apêndice Figura A5), este resultado está de acordo com o observado por outros autores para estruturas complexas de Ru(II)-Cl (32-34) com ligantes imínicos e fosfínicos, trans-NO (MLC) e cis-CO (MLN) respectivamente.

3.1.3. Espectro de Infravermelho do Complexo [Ru(salen)(NO)Cl]

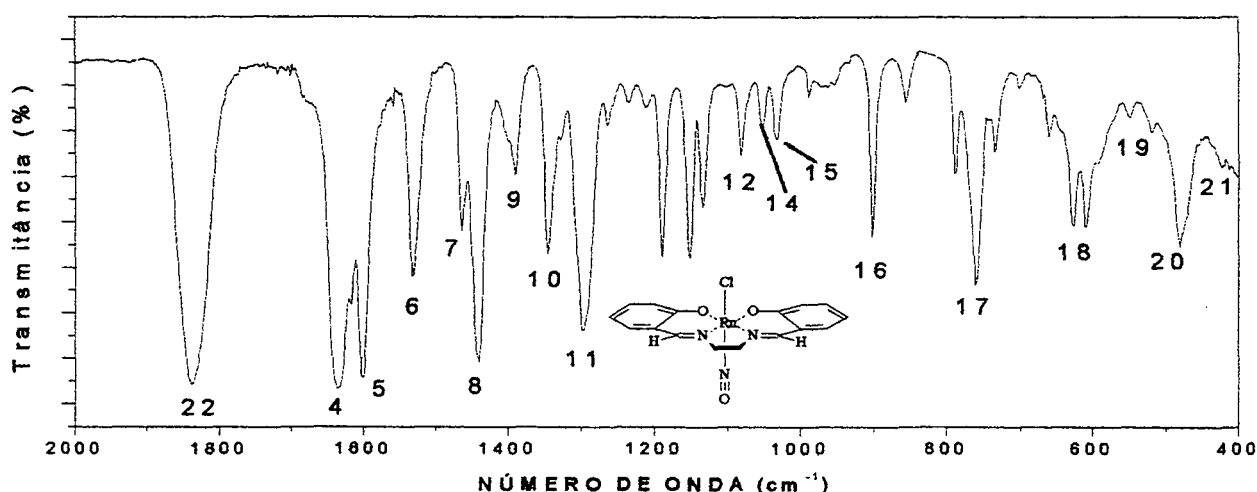


Figura 10. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo [Ru(salen)(NO)Cl], em pastilha de KBr.

O espectro do complexo [Ru(Salen)(NO)(Cl)], Figura 10, apresentou a banda de absorção do estiramento NO em 1838 cm^{-1} (banda 22), indicando a presença do ligante axial nitrosil. Esta atribuição está de acordo com a apresentada por outros autores para espécies complexas de Ru-NO (28,40,41-44). Através da energia requerida para a absorção da ligação NO pode-se obter também informações a respeito do modo de coordenação do grupo nitrosil com o centro metálico. Neste

caso, o estiramento do NO em 1838 cm^{-1} indica um modo linear $\{\text{Ru}^{\text{II}}-\text{N}\equiv\text{O}:\cdot^+\}$ onde o átomo de N apresenta-se com uma hibridização sp em função da perda do elétron do orbital $2p\pi^*$ do NO através do efeito da doação π para o íon metálico, o que lhe confere maior estabilidade em relação à espécie neutra NO (32). A absorção em 1640 cm^{-1} é devida ao estiramento C=N indicando a presença do quelante salen na amostra.

Em 316 cm^{-1} (Apêndice Figura A6), tem-se o estiramento da ligação Ru-Cl (39-40)¹⁷. Também neste espectro as principais absorções estão deslocadas para menores energias, devido ao efeito de complexação com o rutênio.

3.1.4. Espectro de Infravermelho do Complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$

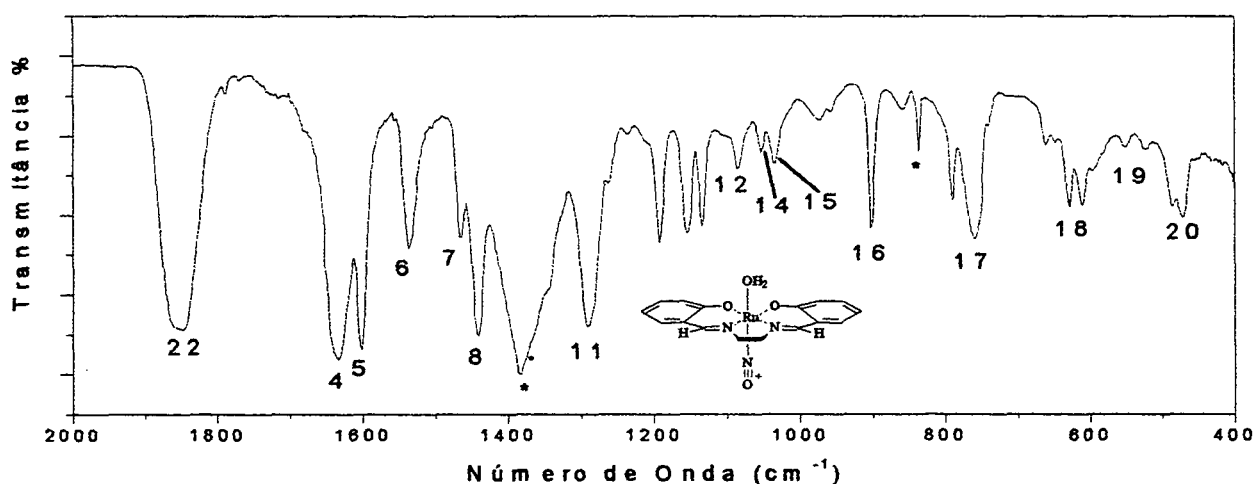


Figura 11. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$, em pastilha de KBr. As absorções do nitrato marcadas com asterisco.

¹⁷Espectro medido em janela de polietileno de 600 a 200 cm^{-1} .

O espectro de absorção do complexo catiônico, $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$ Figura 11, é muito semelhante ao do $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$. Para o complexo com L igual a Cl^- , um fraco doador de elétron, o $\nu(\text{N}\equiv\text{O})$ (banda 22) aparece em menor energia (1838 cm^{-1}), enquanto que para L igual a H_2O , um forte doador de elétron, a banda aparece deslocada para maior energia (1855 cm^{-1}). Autores como Ikezawa (45) e Fairy (46) observaram um comportamento semelhante em seus sistemas $\{\text{L-Ru-NO}\}$. Conforme esperado para a formulação desta espécie complexa, o estiramento característico da ligação Ru-Cl, na faixa entre $300\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ não é observado (Apêndice Figura A7).

Os valores observados para as frequências de estiramento (νNO) nos complexos nitrosilados $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$ e $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$, 1838 e 1855 cm^{-1} respectivamente, são consistentes com a curta distância interatômica do NO como mostram as Figuras 18 e 19, com uma distância de $1,149\text{ \AA}$ para a primeira espécie e $1,142\text{ \AA}$ para a segunda.

3.1.5. Espectro de Infravermelho do Nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{(x)}\text{-MoS}_2$

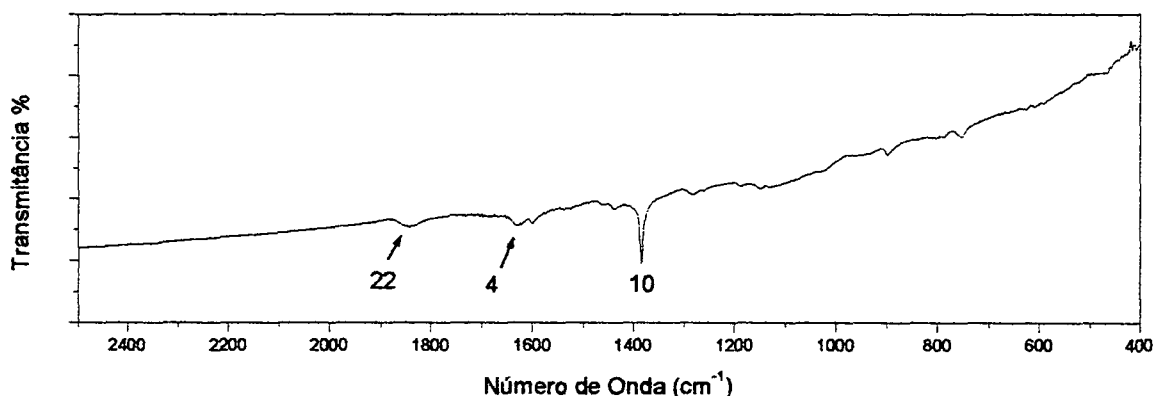


Figura 12. Espectro de absorção na região do infravermelho do nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{(x)}\text{-MoS}_2$, em pastilha de KBr.

Pode-se observar na Figura 12, o espectro de absorção na região do infravermelho do nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{(x)}\text{-MoS}_2$ as bandas características do $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$, em 1842 cm^{-1} ($\nu\text{N}\equiv\text{O}$), 1632 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$) e em 1382 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{C}_{\text{anel}}$), bandas 22, 4 e 10 respectivamente. A baixa resolução espectral também é observada por outros autores e parece ser um aspecto inerente à este tipo de material (47, 11).

As bandas do complexo no nanocompósito apresentaram-se com fraca intensidade, devido à baixa concentração do complexo na matriz hospedeira. A banda do grupo nitrosil (NO^+) desloca-se para menor energia (1842 cm^{-1}) em relação à da espécie complexa não imobilizada (1855 cm^{-1}). Isto se deve provavelmente pela orientação das moléculas nas lacunas de van der Waals

(47,11). Outro fator que pode ser considerado é a possibilidade do complexo estar interagindo com a matriz através grupo nitrosil (NO^+).

3.1.6. Espectro de Infravermelho do Nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{(x)}\text{-Montmorilonita (STX-1)}$

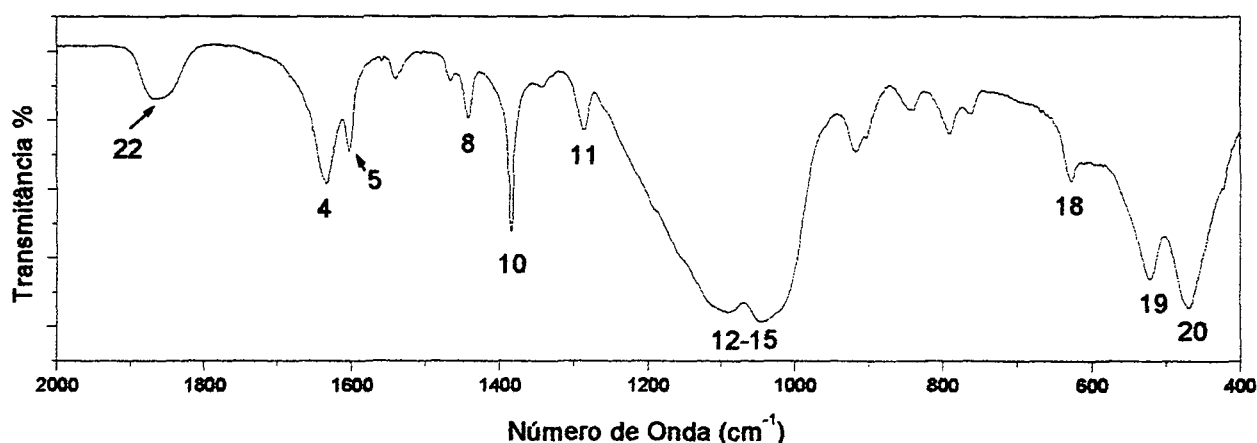
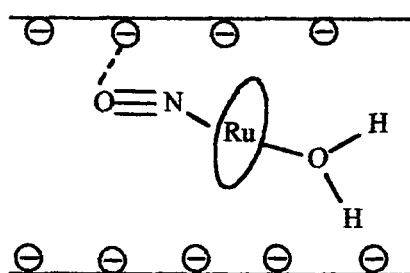


Figura 13. Espectro de absorção na região do infravermelho do nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{(x)}\text{-Montmorilonita (STX-1)}$, em pastilha de KBr.

O espectro de absorção no infravermelho para o nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{(x)}\text{-Montmorilonita (STX-1)}$, Figura 13, apresenta as principais bandas características do complexo não imobilizado em 1863 cm^{-1} ($\nu\text{N}\equiv\text{O}$), 1636 cm^{-1} (CN) e 1285 cm^{-1} (C-C-O), bandas 22, 4 e 11 respectivamente. As bandas do complexo no nanocompósito apresentam fraca intensidade, em função provavelmente da baixa concentração do complexo catiônico na matriz hospedeira, apesar disto o espectro apresenta uma melhor resolução se comparada com a do nanocompósito de MoS_2 , devido a presença de moléculas do complexo catiônico adsorvidas na superfície da argila. Pode-se observar também um deslocamento do

pico do νNO para maior energia (1863 cm^{-1}) em relação ao da espécie não imobilizada (1855 cm^{-1}). O complexo catiônico pode estar acomodado entre as lamelas da montmorilonita de forma tal que o ligante NO possa sofrer uma leve inclinação em relação ao eixo $\text{M}-\text{N}\equiv\text{O}$, diminuindo a interação $\text{M}-\text{NO}$ e fortalecendo a ligação $\text{N}\equiv\text{O}$, deslocando desta maneira o νNO para maior energia. Esta hipótese está esquematizada na Figura 14.



 = Ligante salen

Figura 14. Representação esquemática da possível acomodação do complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$ entre as lamelas da argila montmorilonita-STX1.

3.2. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

As medidas de RPE para os complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$ e $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$, realizadas em diclorometano e metanol respectivamente, não apresentaram sinal, conforme esperado para as formulações. Este resultado indica que o ligante axial NO está coordenado de forma linear, $\{\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NO}^+\}$ atuando como um doador de três elétrons (48,49,50). Esta geometria implica em uma redução do $\text{Ru}(\text{III})$, sistema d^5 , para $\text{Ru}(\text{II})$, sistema d^6 de baixo spin, justificando, portanto, a ausência de sinal devido à inexistência de elétrons desemparelhados, de $\text{Ru}(\text{III})$ (51-52) ou NO^0 .

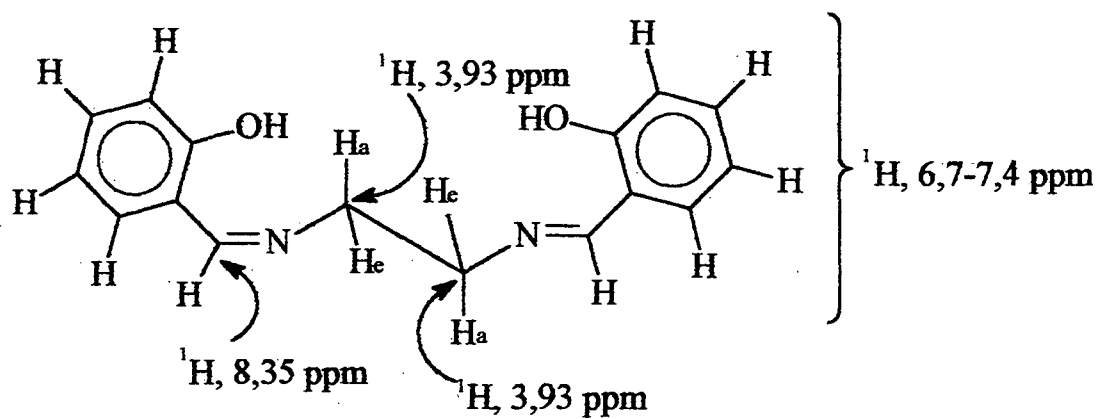
3.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear¹⁸

As interpretações dos espectros para os complexos a seguir, foram baseadas na comparação com o espectro do ligante salen, considerando em cada caso, informações já existentes na literatura.

3.3.1. Espectro RMN de ^1H do Ligante Salen

O espectro de RMN de ^1H para o ligante salen, Figura 15, gerado em (CDCl_3) , esquema 4, apresentou um singlete em δ 3,93 ppm referente aos quatro hidrogênios de $-\text{CH}_2$. Na região entre δ 6,7 e 7,6 ppm, observa-se um multiplete referente aos hidrogênios aromáticos e em δ 8,35 ppm um singlete referente aos dois hidrogênios olefinicos(38,53).

¹⁸ Todas as integrações e deslocamentos químicos para os vários espectros ^1H -RMN desta seção podem ser vistos na Tabela 3. As atribuições estão demonstradas nos esquemas 1, 2 e 3.



H_e = hidrogênio equatorial
 H_a = hidrogênio axial

esquema 4

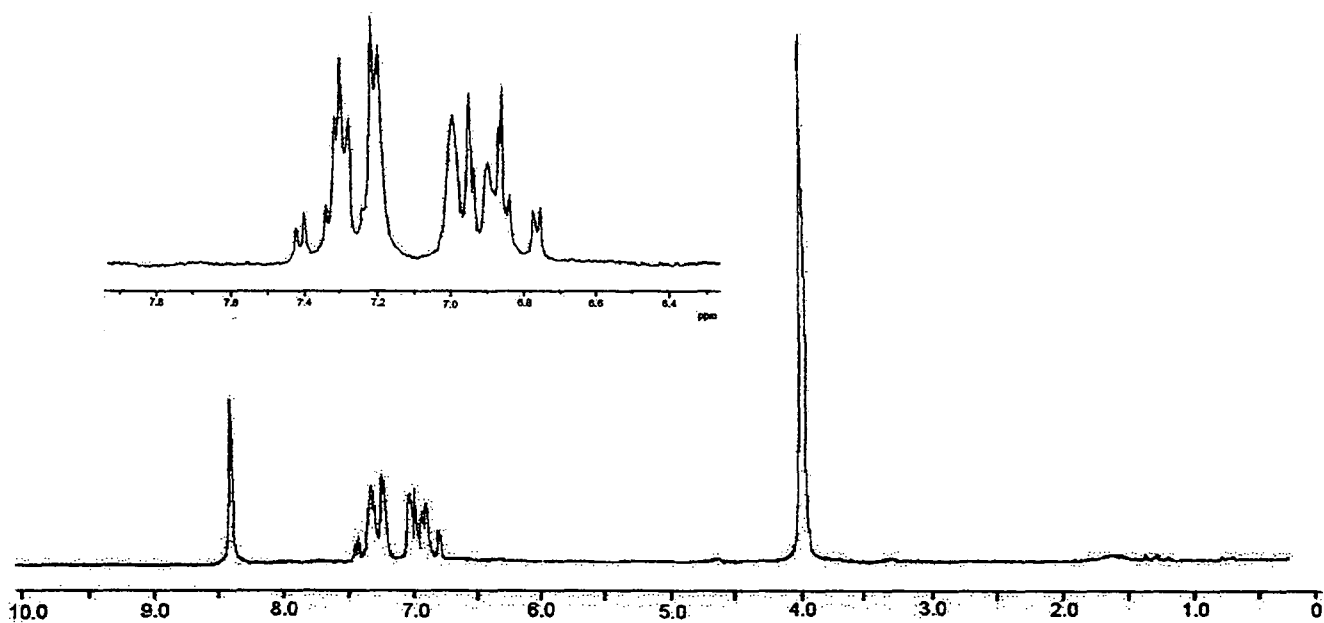
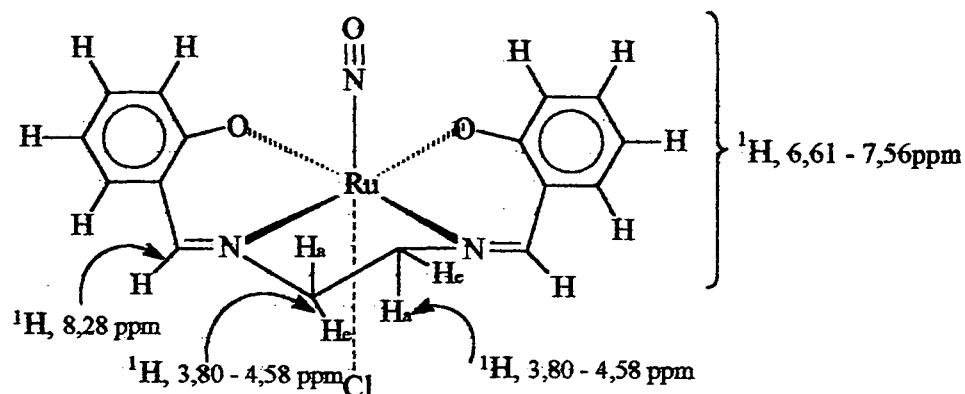


Figura 15. Espectro de ^1H -RMN de salen em clorofórmio deuterado. A região entre 7.8 e 6.4 encontra-se expandida.

3.3.2. Espectro de RMN de ^1H do Complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$

O espectro de RMN de ^1H deste complexo está presente na Figura 16. As atribuições podem ser vistas no esquema 5. Os hidrogênios de $-\text{CH}_2$ (hidrogênios metilênicos) do salen livre são equivalentes (singlete em 3,93 ppm) ao passo que os do salen coordenado não são (multiplete entre 3,7 e 4,6 ppm). Este multiplete pode estar associado aos diferentes acoplamentos dos hidrogênios em posições trans di-axial e trans di-equatorial com relação aos ligantes axiais do rutênio ilustrado no esquema 5, gerando uma diferença magnética entre estes hidrogênios.

O triplete em δ 5,32 ppm é do solvente diclorometano. Entre δ 6,4 e 7,7 ppm observa-se um multiplete referente aos 8 hidrogênios aromáticos. Em δ 8,28 ppm o espectro apresenta o sinal dos 2 hidrogênios metilênicos.



H_a = hidrogênio axial
 H_e = hidrogênio equatorial

esquema 5

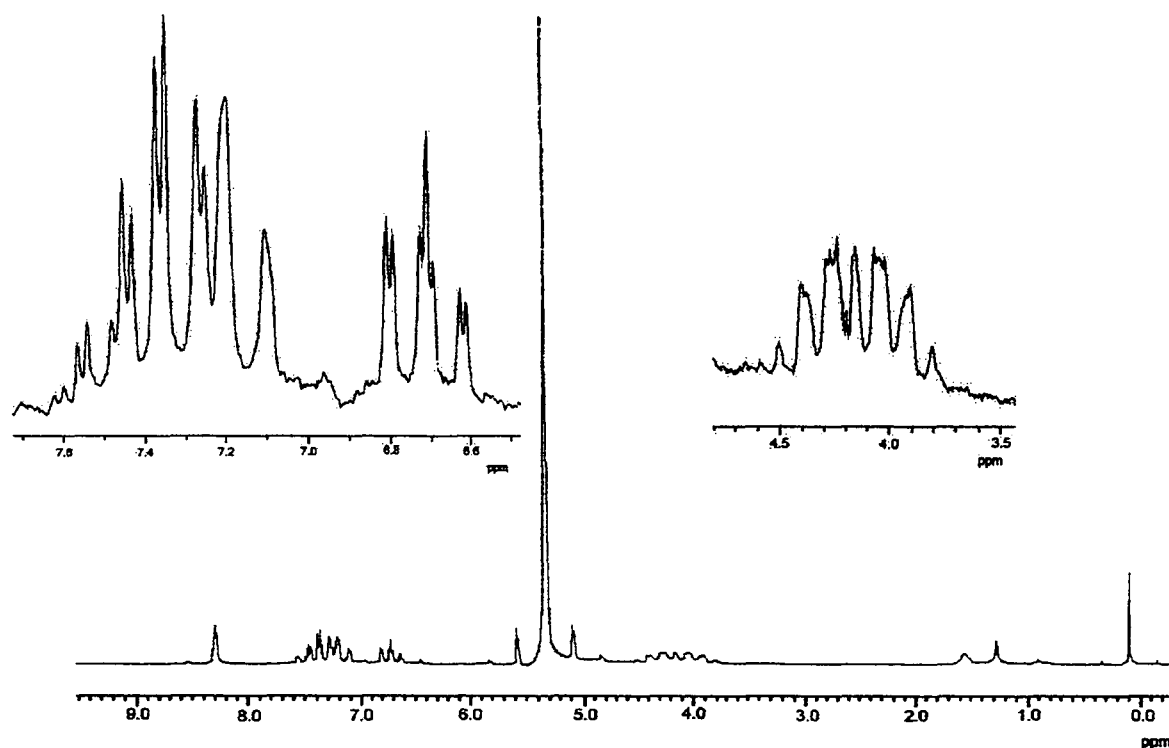


Figura 16. Espectro de ^1H -RMN de $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$ em diclorometano deuterado. As regiões de 7.7 a 7.4 e de 4.8 e 3.5 ppm encontram-se expandidas.

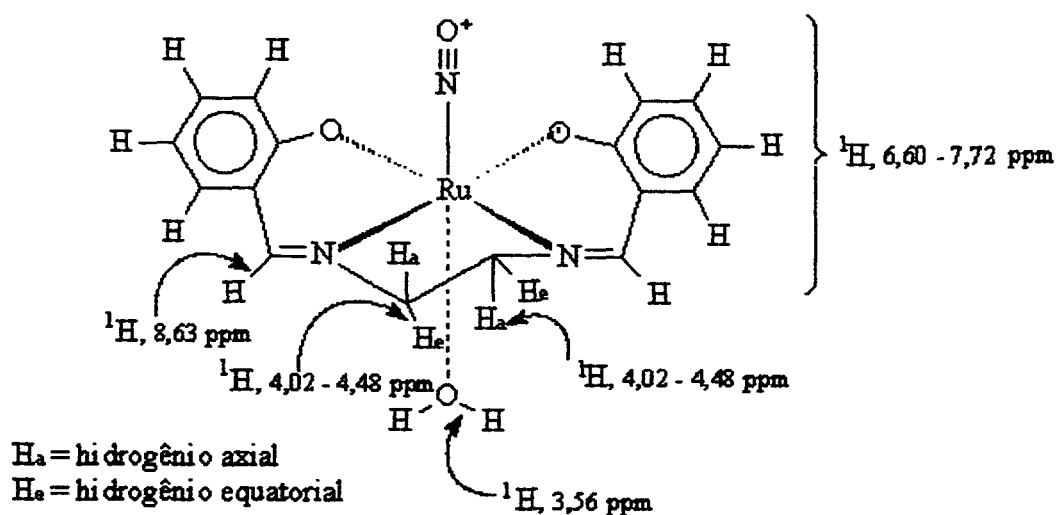
3.3.3. Espectro de RMN de ^1H do Complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$

Obteve-se dois espectros de RMN de ^1H para este complexo, Figura 17, medidos em tempos diferentes, com o objetivo de verificar a estabilidade do composto.

Pode-se observar em ambos os espectros a presença de um multiplete entre δ 4,0 e 5,0 ppm referente aos 4 hidrogênios de $-\text{CH}_2-$, situação análoga à do complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$ (Figura 16). Entre δ 6,5 e 8,0 ppm observa-se um

multiplete atribuído aos 8 hidrogênios aromáticos. O sinal em δ 8,63 ppm é referente aos 2 hidrogênios metilênicos¹⁹.

No primeiro espectro observa-se um sinal em δ 3,56 ppm e no segundo, o mesmo sinal, porém, com sua intensidade diminuída em relação às dos principais sinais, por exemplo do multiplete $\approx \delta$ 4,30 ppm. Esta diminuição em sua intensidade pode estar relacionada com a substituição dos hidrogênios aquo pelos átomos de deutério do meio ou labilização do meio. Estes hidrogênios são relativamente ácidos em função da presença do ligante trans NO, de acordo com Franco (58) o valor do pKa para espécies similares encontra-se em torno de 3,0. As atribuições dos deslocamentos podem ser observadas no esquema 6. A Tabela 3 relaciona os deslocamentos químicos para as três espécies descritas nesta seção.



esquema 6

¹⁹ O pico aparece como um dublete, indicando talvez dois ambientes diferentes para os hidrogênios metilênicos.

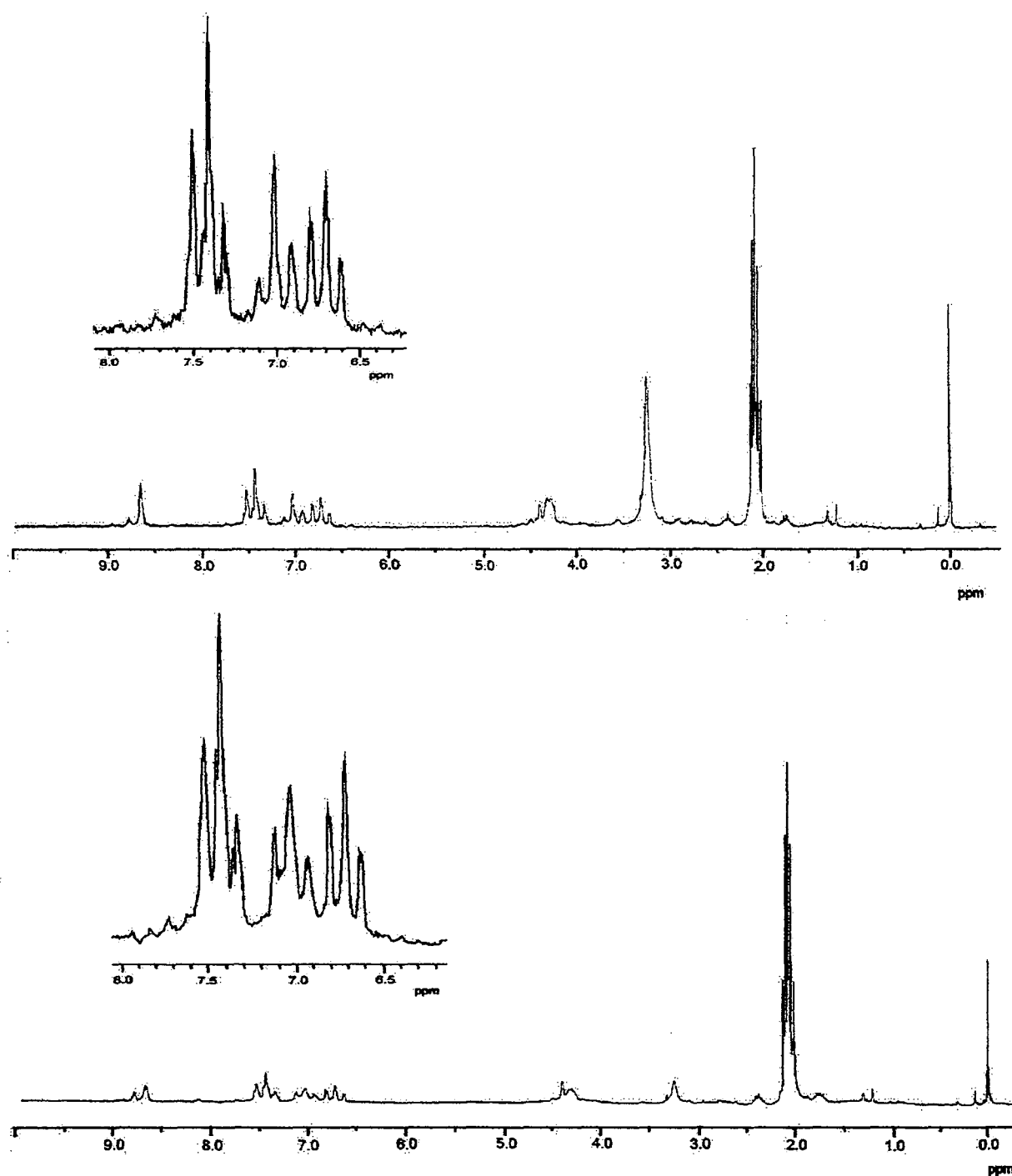


Figura 17. Espectro de ^1H -RMN em acetona deuterada de $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$ imediatamente após a dissolução (acima) e 30 minutos após (abaixo). Note a diminuição do pico ao redor de 3.3 ppm relativo aos hidrogênios da água coordenada ao rutênio. A região entre 8.0 e 6.5 ppm encontra-se expandida em ambos os espectros.

Tabela 3. Deslocamentos químicos ($\Delta\delta$) em ppm, para os prótons dos compostos: salen [Ru(salen)(NO)(Cl)] e [Ru(salen)(NO)(H₂O)]⁺, obtidos a partir de ¹H-RMN²⁰.

Composto	$\Delta\delta$ (ppm)			
	(4) ¹ H, -CH ₂	(8) ¹ H, aromático	(2) ¹ H, =CH	(2) ¹ H, -H ₂ O
salen	s, 3,93	m, 6,73-7,40	s, 8,35	
[Ru(salen)(NO)(Cl)]	m, 3,80-4,58	m, 6,61-7,56	s, 8,28	
[Ru(salen)(NO)(H ₂ O)] ⁺	m, 4,02-4,48	m, 6,60-7,72	s, 8,63	s, 3,56

²⁰ O número de prótons relativo a cada grupo de picos está baseado nas integrações das áreas dos picos.

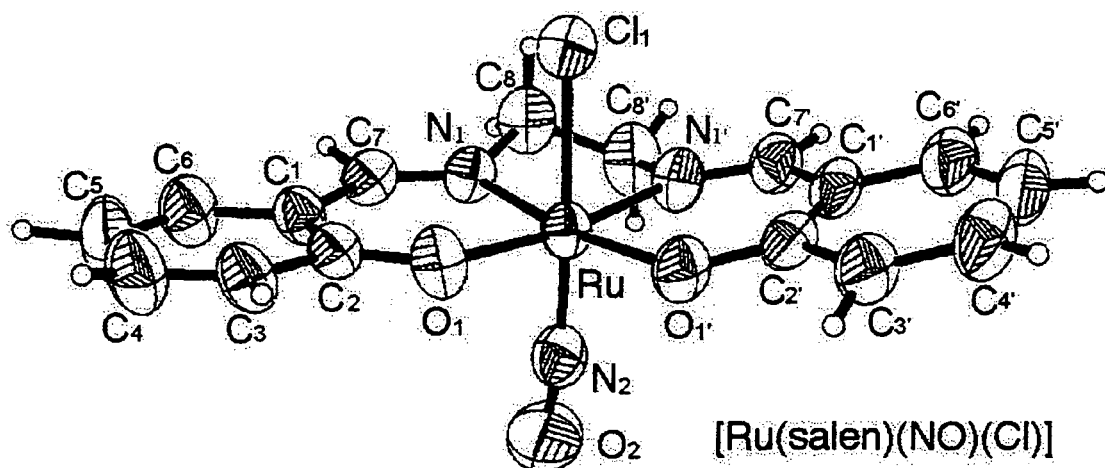


Figura 18. Representação de ORTEP para a espécie complexa: $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$. Comprimento de ligação (Å) selecionada da referência (54): N(2) – O(2), 1,149(7). A estrutura cristalina foi depositada no CCDC sob o número 147165.

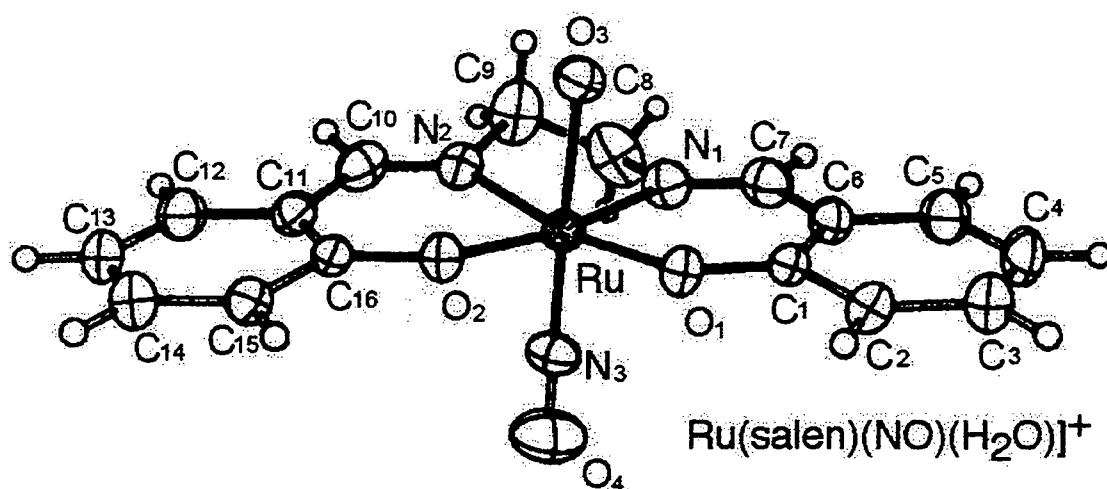


Figura 19. Representação de ORTEP para a espécie complexa $[\text{Ru(salen)(NO)(H}_2\text{O)}]^+$. Comprimento de ligação (Å) selecionada da referência 25: N(3) – O(4), 1,142.

3.4. Diagrama de Orbitais Moleculares

A interpretação dos espectros de ultravioleta-visível requer uma maior compreensão da estrutura eletrônica dos sistemas $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$ e $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$. Com este intuito foi construído um diagrama de orbitais moleculares qualitativo (OMQ) para representar os níveis de energia das duas espécies complexas, considerando a semelhança estrutural e espectral apresentada pelas duas espécies, como pode ser verificado nas Figuras 18, 19, 23 e 24. A simetria e energia dos orbitais foram obtidas pelo método semiempírico ZINDO/S através do Programa Hyperchem Versão 5.

A dificuldade na elaboração do OMQ devido a baixa simetria das estruturas complexas, C_1 , foi contornada com a elaboração do sistema planar da Figura 20 com simetria C_{2v} . O ligante salen é representado por dois ligantes salicilidenimina (salenin) planares

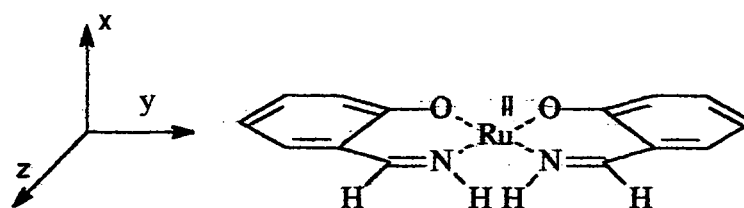


Figura 20. Definição dos eixos para a espécie $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{salenin})_2]$.

A Figura 21 mostra o diagrama obtido para o $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{salenin})_2]$. O diagrama omite os orbitais σ dos ligantes salenin e os orbitais 5s e 5p do rutênio.

No diagrama podem ser vistos os orbitais π e π^* dos ligantes e os 5 orbitais d do rutênio.

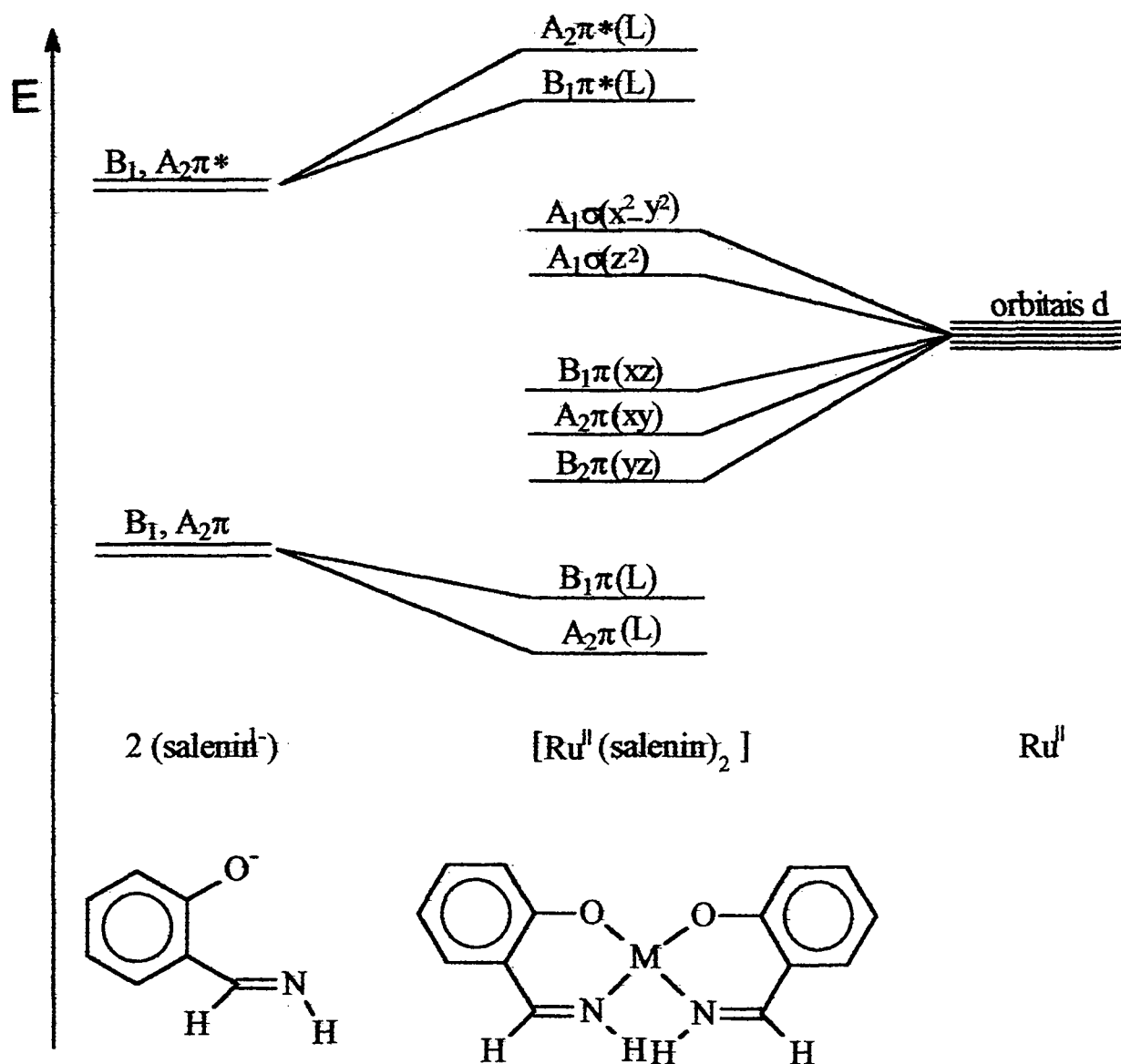


Figura 21. Diagrama de orbital molecular qualitativo para o complexo planar $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{salenin})_2]$ modelo de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{salen})]$.

3.5. Espectroscopia Eletrônica

3.5.1. Espectro Eletrônico do Complexo $\{\text{Na}[\text{Ru}(\text{salen})(\text{Cl})_2]\}$

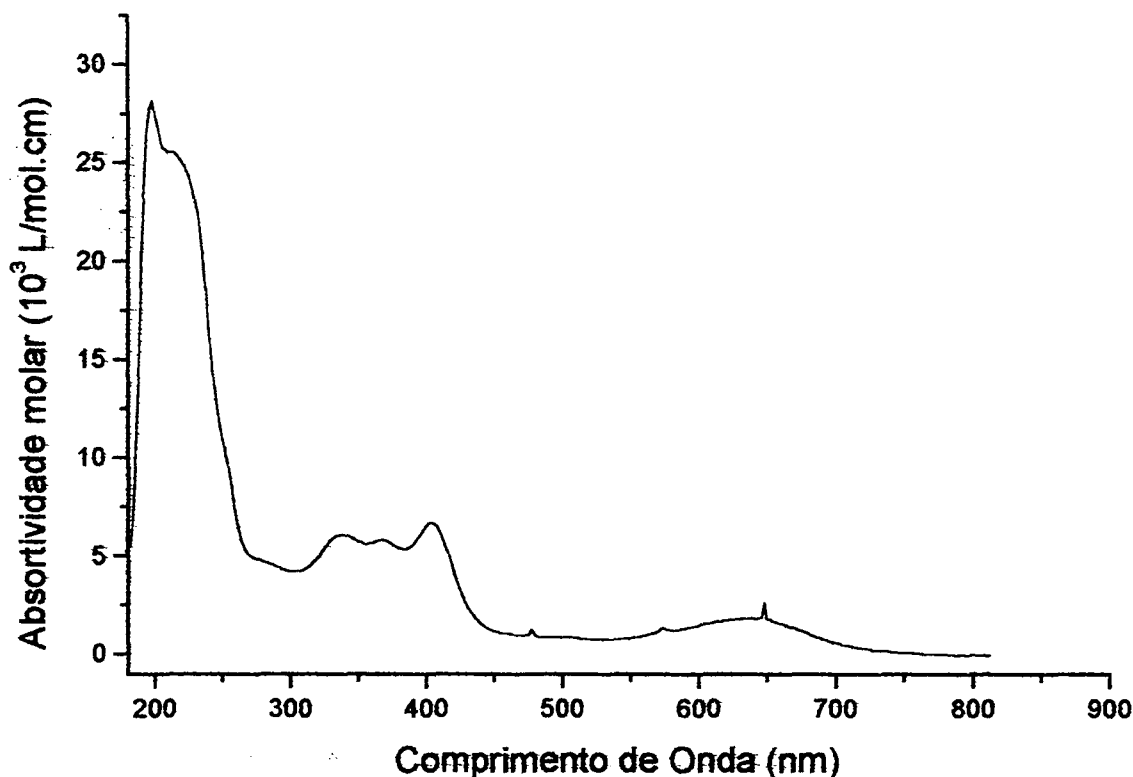


Figura 22. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para o complexo $\{\text{Na}[\text{Ru}(\text{salen})(\text{Cl})_2]\}$ em acetonitrila, $2,7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, em cela de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

O espectro eletrônico do complexo $\{\text{Na}[\text{Ru}(\text{salen})\text{Cl}_2]\}$ está representado na Figura 22. As intensas bandas entre 200-260 nm ($50000 - 38460 \text{ cm}^{-1}$), são referentes às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ da estrutura da base de schiff (55). A banda em 650 nm (15384 cm^{-1}) pode ser atribuída à transição $\pi(\text{salen}) \rightarrow d\pi^*(\text{Ru})$ (TCLM) (55). Outras atribuições seriam meramente especulativas, visto que a estrutura

{Na[Ru(salen)Cl₂]} ainda não foi confirmada, sabe-se no entanto, tratar-se de transições envolvendo espécies de Ru(III) (56).

3.5.2. Espectro Eletrônico do Complexo [Ru(salen)(NO)(Cl)] e [Ru(salen)(NO)(H₂O)]⁺

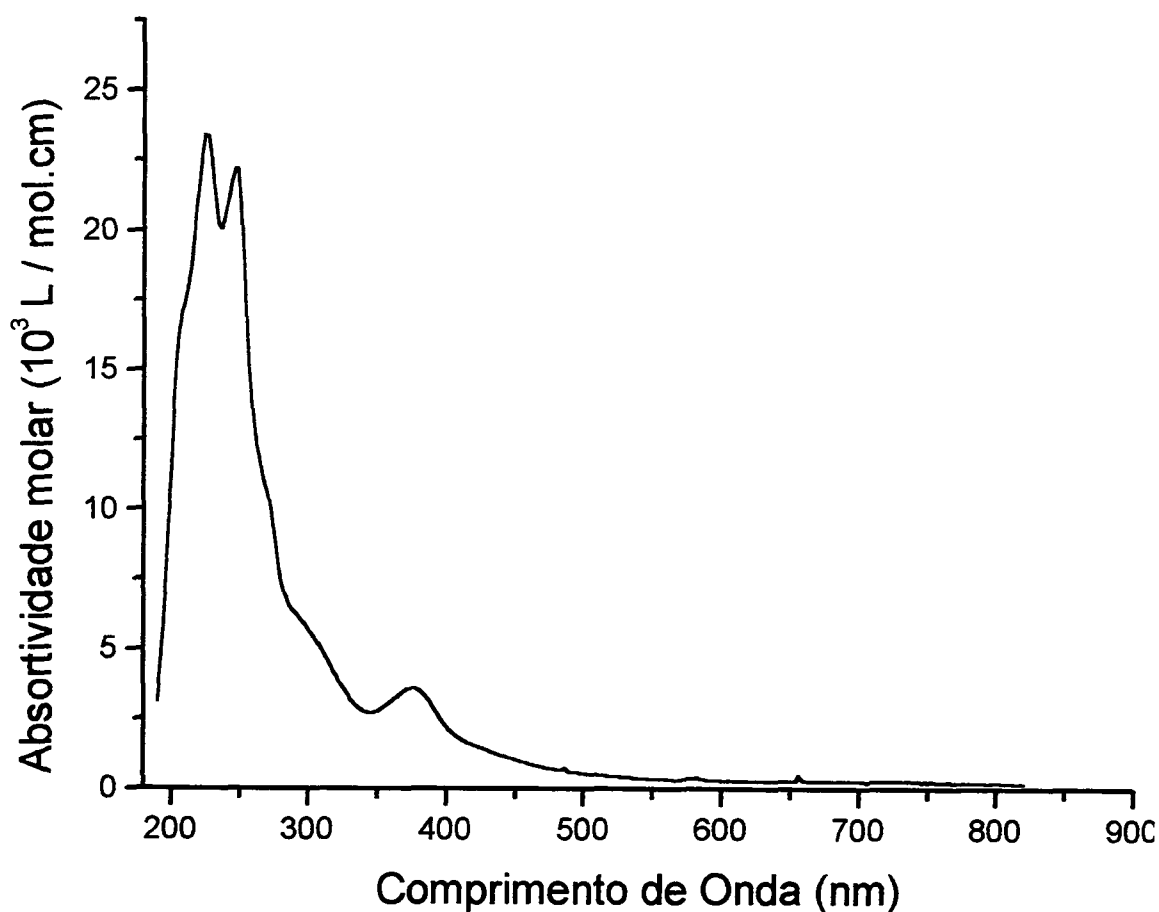


Figura 23. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para o complexo [Ru^{III}(salen)(NO)(Cl)], em acetone nitrile, $7,16 \times 10^{-5}$ mol/L, em cela de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

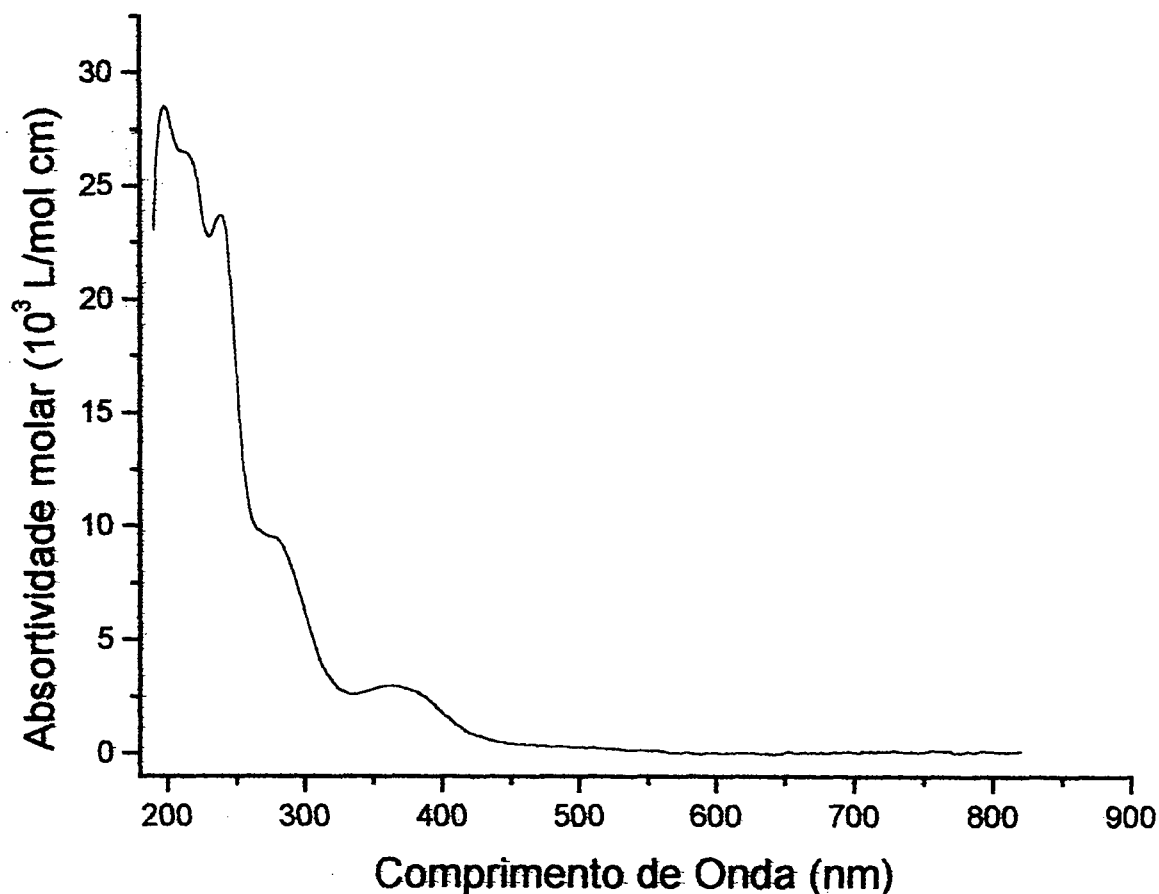


Figura 24. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para o complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$, em solução aquosa, $4,47 \times 10^{-5}$ mol/L, em cela de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

O espectro eletrônico dos complexos $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$ e $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$ estão representados nas Figuras 23 e 24. As bandas observadas podem ser interpretadas como oriundas de intensas transições $d \rightarrow \pi^*$ TCML e intraligantes $\pi \rightarrow \pi^*$ de acordo com o esperado para complexos de $\text{Ru}(\text{II})$, d^6 (56). As transições $d \rightarrow d$, apresentam baixa intensidade e podem estar ocultas no espectro.

Pode-se observar nos espectros as intensas bandas na região entre 200 e 250 nm, presentes também no ligante livre²¹ (Figura A8) referentes às transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, $A_{2\pi}(L) \rightarrow A_{2\pi^*}(L)$ e $B_{1\pi}(L) \rightarrow B_{1\pi^*}(L)$, o ombro presente na região de 270 nm pode estar relacionado com a transição $n \rightarrow \pi^*$ dos elétrons não ligantes presentes no N da imina da estrutura da base de Schiff (55) e a banda na região de 370 nm pode ser atribuída à transição $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(salen)$ (57), $B_{1\pi}(xz) \rightarrow B_{1\pi^*}(L)$, $A_{2\pi}(xy) \rightarrow A_{2\pi^*}(L)$. A banda de transferência de carga $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*(NO)$ deve estar localizada na região entre 400 e 450 nm porém, não se observa no espectro, provavelmente em função da sua baixa intensidade, $\epsilon \cong 15 - 50 \text{ L/mol.cm}$ (45,57 e 58).

²¹ O espectro do ligante livre em acetonitrila apresenta bandas em 222, 254 e 305 nm (Figura A8).

3.6. Difratometria de Raios-X de Pó

O uso da técnica de difratometria de raios-X de pó, teve como principal objetivo, verificar a expansão da distância interplanar basal da matriz hospedeira pela adição do complexo catiônico $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$. As novas distâncias interplanares apresentadas pelos dois nanocompósitos, puderam ser calculadas através da Lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$) (59) e o número de empilhamento das lamelas nos cristais dos nanocompósitos foi estimado pela fórmula de Scherrer (59), $t = 0,9\lambda/B\cos\theta_B$. O tratamento matemático para a obtenção desta equação a partir do pico presente no difratograma, encontra-se no Apêndice.

3.6.1. Raio-X de Pó do Nanocompósito $[\text{Ru}(\text{Salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_x\text{-MoS}_2$ ($x \sim 0,1$)

A preparação da amostra para as medidas de espectroscopia, foi realizada colocando-se uma alíquota da suspensão de nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_x\text{-MoS}_2$, sobre um porta amostra de vidro neutro com auxílio de uma pipeta de “Pasteur” e seco ao ar, por um período de 24 horas.

Os estudos dos difratogramas apresentados na Figura 25, mostram em (A) a reflexão basal 001 do 2H-MoS₂, com uma distância interplanar igual a 6,15 Å, (B) as três reflexões basais para o composto $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{-MoS}_2$ ($x \sim 0,1$), a primeira é atribuída ao plano 001 com um espaçamento interplanar de 11,8 Å referente ao lítio intercalado com dupla camada de H₂O (5,8 Å) a segunda e a terceira são referentes aos planos 002 e 003. O ombro presente no segundo pico do $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{-MoS}_2$ se refere à fase do 2H-MoS₂ resultante da reoxidação do $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{-MoS}_2$.

As reflexões do difratograma (C), nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_x\text{-MoS}_2$ ($x \sim 0,1$), mostram um composto com um espaçamento interplanar de $15,2 \text{ \AA}^{22}$, o que equivale a uma variação de 9 \AA em relação à fase 2H-MoS_2 (18) (com distância interplanar de $6,15 \text{ \AA}$). Esta variação sugere que o cátion complexo ($\text{N-O-Ru-O(H)}_2 \approx 7,3 \text{ \AA}$) (25) está encapsulado com o plano do salen paralelo ao das lamelas (Figura 26). Esta acomodação pode ser justificada se considerarmos que as interações, de natureza iônica, estão acontecendo entre a lamela carregada negativamente e o ligante axial do rutênio, NO^+ (onde está concentrada a densidade de carga positiva) (25). Também é possível que as moléculas do complexo catiônico estejam acomodadas com o plano do salen inclinado em relação ao das lamelas. Nas duas considerações podem haver moléculas de água preenchendo os espaços vazios.

²² Calculados a partir do pico 002 em função da qualidade na resolução deste, em relação ao pico 001. O erro é de $\pm 0,2 \text{ \AA}$.

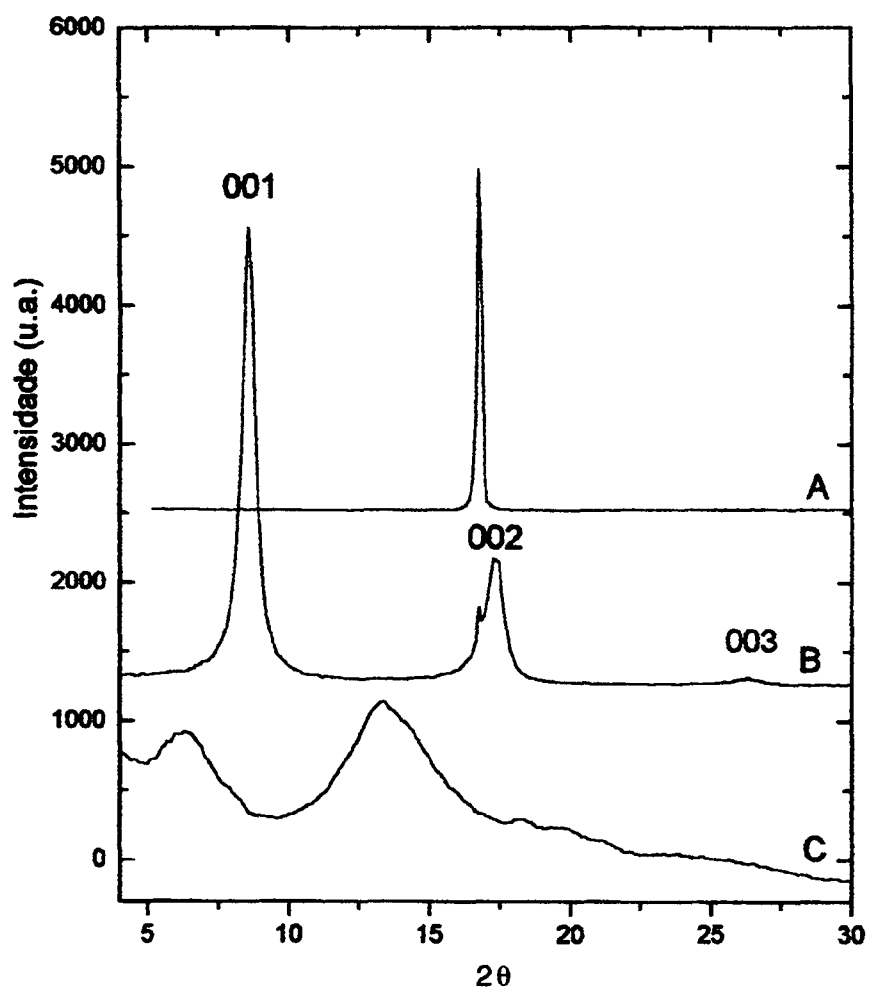


Figura 25. Difratogramas de raios-X dos compostos $2H-MoS_2$ (A), $Li_x(H_2O)_y-MoS_2$ ($x \sim 0,1$) (B) e do $[Ru(salen)(NO)(H_2O)]_{(x)}-MoS_2$ ($x \sim 0,1$) (C). Utilizou-se silício metálico como padrão interno.

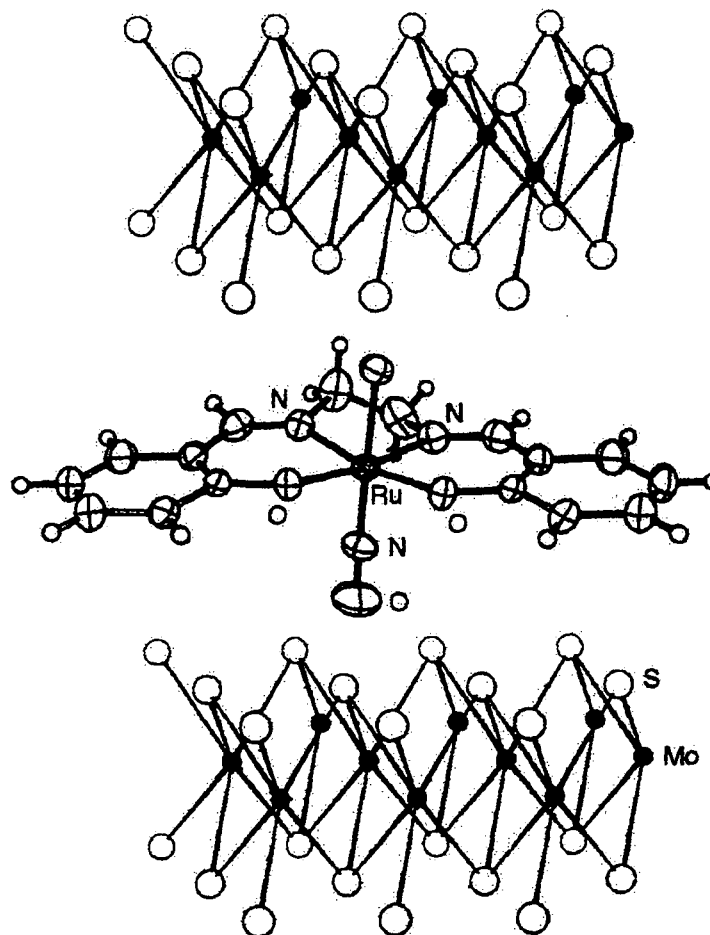


Figura 26. Representação esquemática proposta para o nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_x\text{-MoS}_2$ ($x \sim 0,1$). Adaptado, com escalas aproximadas, a partir das referências 25 e 49.

A curva (C) não apresenta reflexões relativas às fases 2H-MoS_2 e $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{-MoS}_2$, mostrando que o nanocompósito é puro, dentro da resolução da difratometria de raios-X. Isto significa que o complexo intercalou 100 % dos sítios de carga disponíveis. Pode-se observar na curva (C) que as reflexões são extremamente largas e assimétricas. Este fato está associado ao processo de formação do nanocompósito com provável empilhamento de poucas lamelas, formando no filme pequenas unidades ordenadas e também estruturas do tipo “castelo de cartas”. Este

efeito é comum em argilas pilarizadas (47). O tamanho do cristal pode ser estimado através da fórmula de Scherrer com o auxílio da expansão do pico 002 do difratograma do nanocompósito (Figura 27).

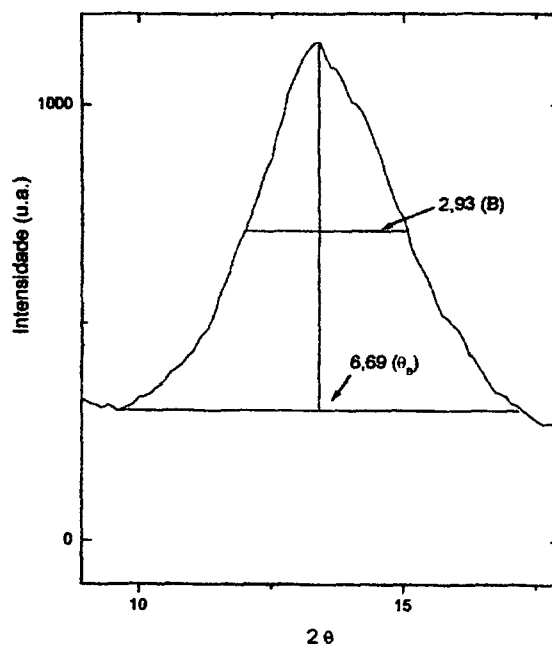


Figura 27. Expansão do pico 002 do nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}\text{-MoS}_2$ mostrando os parâmetros B e θ_B .

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B}, \text{ equação de Scherrer.}$$

Os dados são transformados para radianos;

$$B = 2,93 \quad \theta = 0,0460 \text{ radianos}$$

$$\theta_B = 6,69 \quad \theta = 0,10508 \text{ radianos}$$

$$\lambda_{\text{Co}} = 1,7902 \text{ \AA}$$

$$\text{espaçamento interplanar} = 7,6 \text{ \AA}$$

Substituindo os valores na equação de Scherrer temos :

$$t = \frac{0,9 \times 1,7902 \text{ \AA}}{0,0460 \cos 0,10508} = \frac{1,61118 \text{ \AA}}{0,04574} = 35,2 \text{ \AA}$$

Número de lamelas será :

$$\frac{35,2 \text{ \AA}}{7,6 \text{ \AA}} = 4,6 \approx 5 \text{ lamelas}$$

O valor estimado é de 5 lamelas por partícula.

3.6.2. Raio-X de Pó do Nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_x$ -Montmorilonita (STX-1)

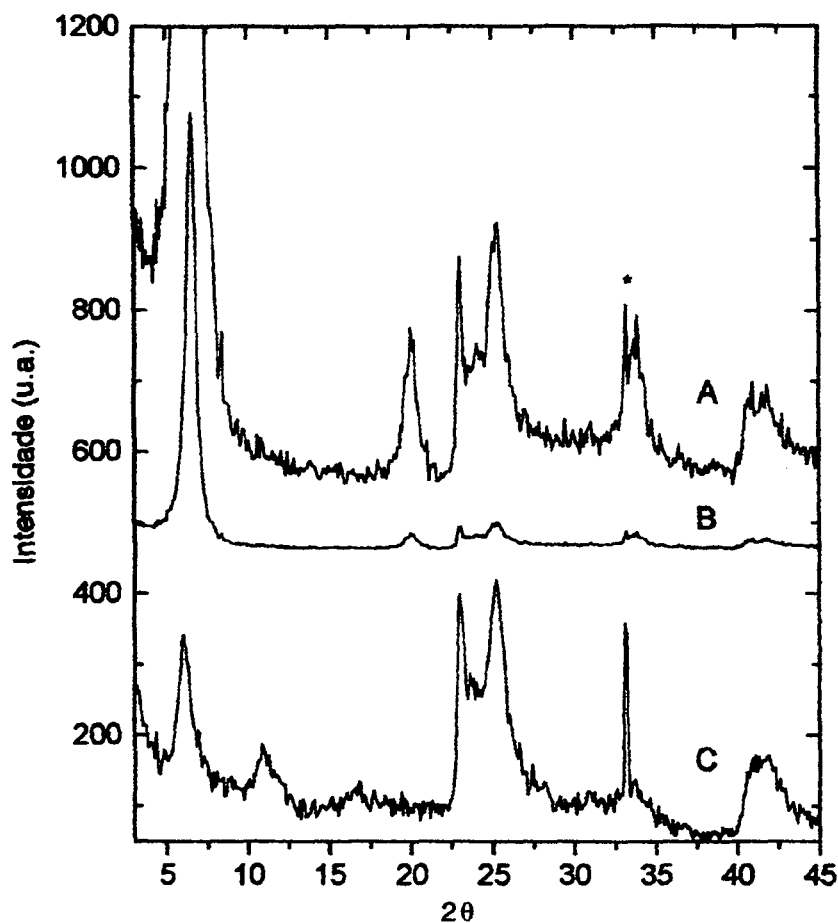


Figura 28. Difrátogramas de Raios-X de Pó da argila Montmorilonita (STX-1) (A) com uma redução de 10x (B) e $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_x$ -Montmorilonita (STX-1) (C). *silício metálico utilizado como padrão interno.

A preparação da amostra para a medida de difratometria foi realizada através da acomodação do sólido de nanocompósito sobre um porta amostra de vidro neutro com uma camada de silicone para fixação.

Os estudos dos difratogramas apresentados na Figura 28, mostram em (A) e (B) as reflexões basais para a montmorilonita (STX-1), com um pico em $6,55^\circ$ (2θ) referente ao plano 001 (60), com um espaçamento interplanar de $15,4 \text{ \AA}$ e em 20° (2θ), melhor visualizado na curva (A), atribuído ao plano 002. O espaçamento interplanar médio para as montmorilonitas ($\sim 14 \text{ \AA}$) (60) relativo ao plano basal 001, pode sofrer pequenas variações dependendo, por exemplo, do grau de hidratação e do tipo de cátion trocável, presente entre as camadas (Figura 29). A curva (C) apresenta, aquele que pode ser o pico da reflexão 001 em (B), deslocado para um menor valor de θ , 6° (2θ), com uma distância interplanar de $16,8 \text{ \AA}$, o que equivale a uma variação de $1,4 \text{ \AA}$ em relação à montmorilonita (STX-1) hidratada e 7 \AA em relação à montmorilonita (STX-1) desidratada. Outro aspecto interessante na curva C é o desaparecimento do pico em 20° (2θ) e o aparecimento do pico em 11° (2θ) em relação à montmorilonita. Os outros picos permaneceram com suas posições inalteradas no difratograma sofrendo variações apenas em suas intensidades, indicando que a estrutura da montmorilonita não sofreu grandes alterações, com exceção da diminuição em seu grau de cristalinidade. A diminuição na relação entre o pico em 6° com o pico em 25° (2θ) está relacionada com orientação dos cristais no porta amostra²³.

Estas variações sugerem que a matriz hospedeira pode ter sofrido tanto adsorção como intercalação do complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$.²⁴

²³ O aumento no grau de desordem dos cristalitos do porta amostra pode aumentar a probabilidade de difração de determinados planos.

²⁴ Distância $\text{H}_2\text{O-Ru-N-O}$: $7,3 \text{ \AA}$ (25).

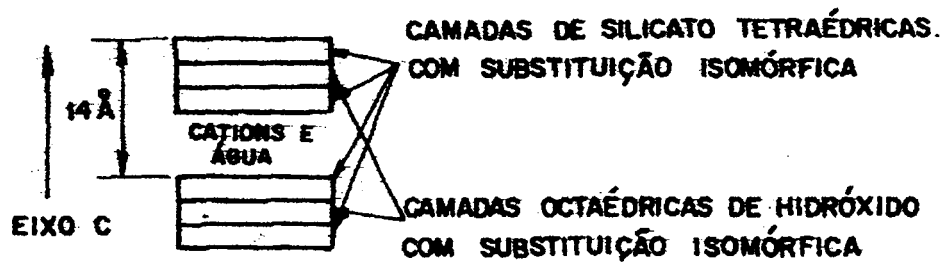


Figura 29. Esquema de distância interplanar basal do argilo mineral montmorilonita.

O tamanho do cristal pode ser estimado através da fórmula de Scherrer com o auxílio da expansão do pico 001 do difratograma do nanocompósito (Figura 30).

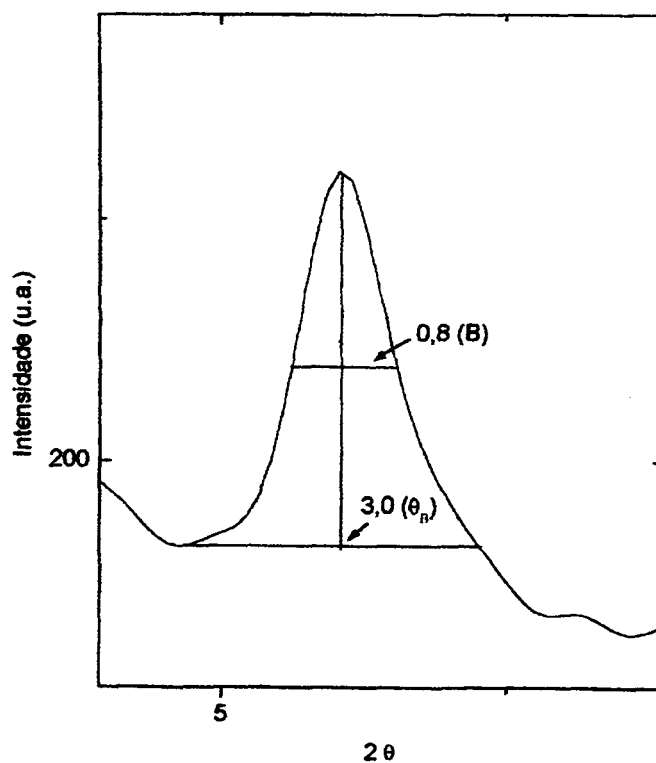


Figura 30. Expansão do pico 001 do nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_x$ -Montmorilonita (STX-1) mostrando os parâmetros B e θ_B .

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B}, \text{ equação de Scherrer.}$$

Os dados são transformados para radianos;

$$B = 0,80 \quad \theta = 0,01257 \text{ radianos}$$

$$\theta_B = 3,00 \quad \theta = 0,04712 \text{ radianos}$$

$$\lambda_{Co} = 1,7902 \text{ \AA}$$

$$\text{espaçamento interplanar} = 16,8 \text{ \AA}$$

Substituindo os valores na equação de Scherrer temos :

$$t = \frac{0,9 \times 1,7902 \text{ \AA}}{0,01257 \cos 0,04712} = \frac{1,61118 \text{ \AA}}{0,01257} = 128,17 \text{ \AA}$$

Número de lamelas será :

$$\frac{128,17 \text{ \AA}}{16,8 \text{ \AA}} = 7,6 \approx 8 \text{ lamelas}$$

O valor estimado para o empilhamento no cristal do nanocompósito é de 8 lamelas.

3.7. Espectro de Fluorescência de Raios-X com Detector EDS

3.7.1. Espectro EDS para $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_x\text{-MoS}_2$

A relação Ru/Mo presente no nanocompósito foi estimada através dos espectros qualitativos obtidos.

Nesta técnica a amostra sofre um bombardeamento de elétrons rápidos que removem elétrons das camadas internas dos átomos causando a fluorescência de raio-X, cuja energia é característica para cada elemento. Quando o detector EDS é colocado próximo da amostra, pode-se determinar uma grande quantidade de elementos por meio de um espectro com picos distintos para cada elemento e com área proporcional à concentração qualitativa dos mesmos.

A Figura 31, mostra o espectro obtido a 15 kV para o nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_x\text{-MoS}_2$ ($x \sim 0,1$), porém, o estudo da relação Ru/Mo através de suas emissões $L\alpha$, mostrou-se comprometido devido à baixa resolução do pico $L\alpha$ do Ru e da sobreposição dos picos de emissão $L\alpha$ do Mo com o $K\alpha$ do S. Fez-se uma nova medida a 30 kV (Figura 32), com o objetivo de analisar as emissões $K\alpha$ do Ru e Mo, evitando assim a interferência do S. Neste espectro os picos $K\alpha$ do Ru e Mo apresentam-se separados por 1,7 keV mas, a presença do pico característico do $K\beta$ do Mo apresenta-se superposto ao pico $K\alpha$ do Ru, impossibilitando o tratamento de deconvolução dos picos.

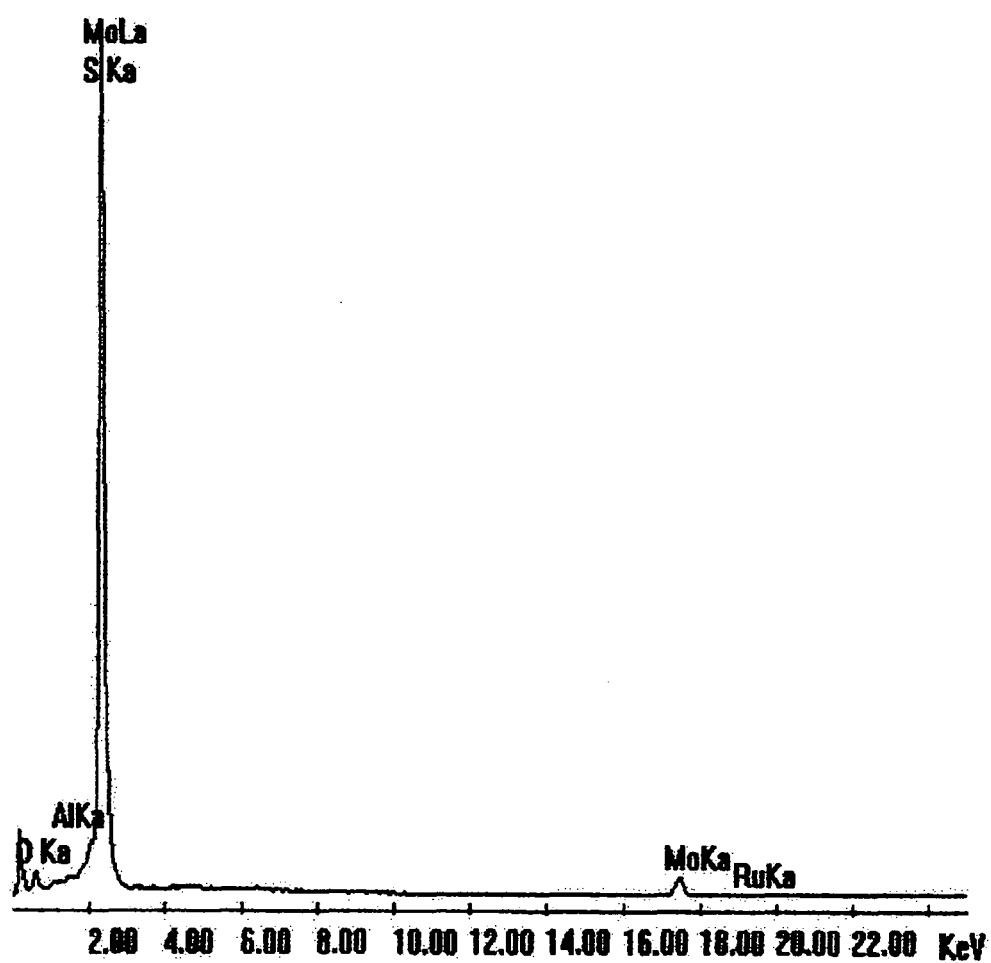


Figura 31. Espectro EDS do nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_x\text{-MoS}_2$ ($x \sim 0,1$).
Tensão de 15 kV.

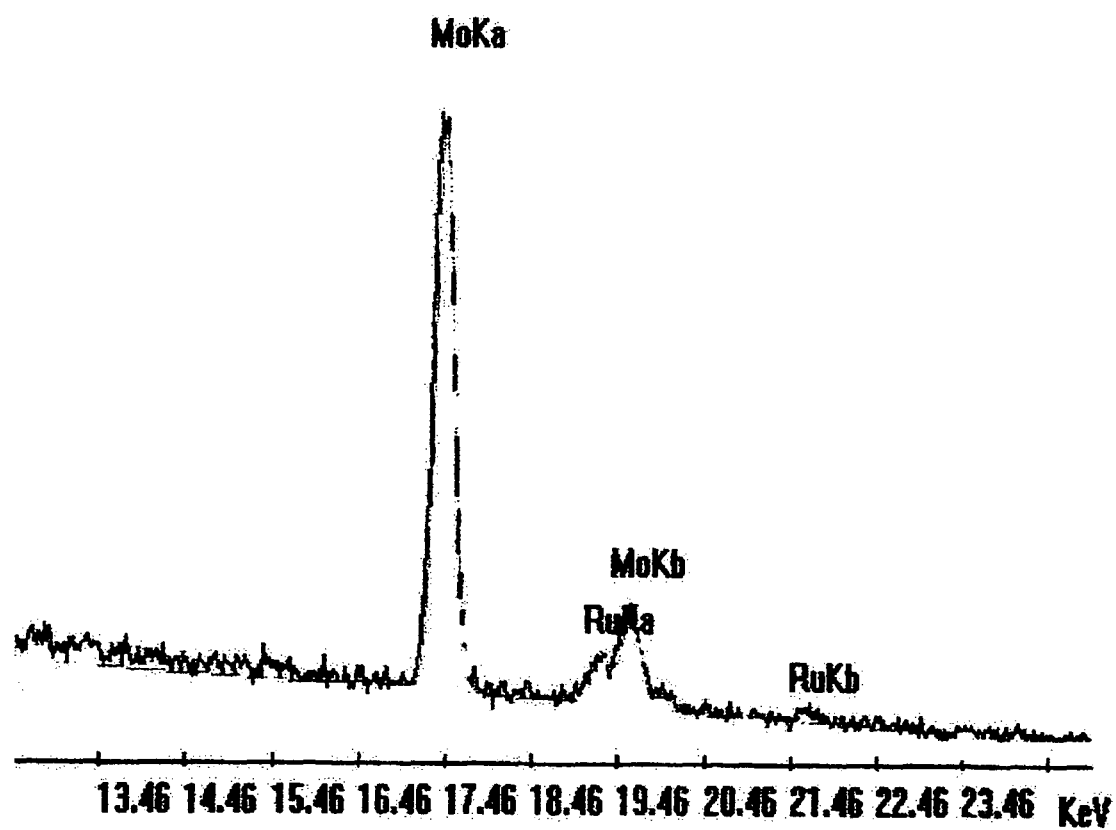


Figura 32. Espectro EDS do nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_x\text{-MoS}_2$ ($x \sim 0,1$).
Tensão de 30 kV.

3.7.2. Espectro EDS para Montmorilonita (STX-1)

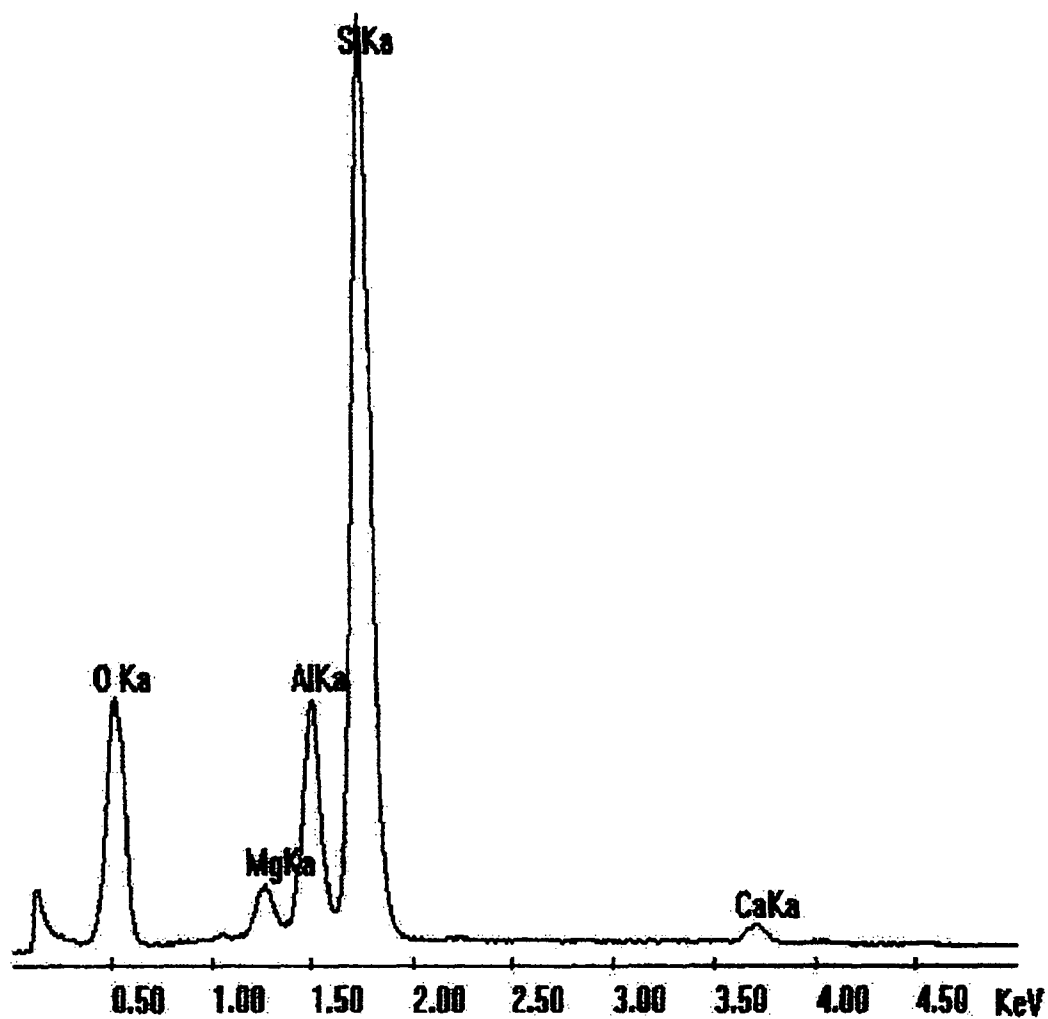


Figura 33. Espectro EDS de Argila Montmorilonita (STX-1). Tensão de 15 kV.

No espectro de emissão de raios-X da argila (Figura 33), pode-se observar a presença dos elementos Si, Al, O, Mg e Ca.

3.7.3. Espectro EDS para o nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{(x)}\text{-Montmorilonita (STX-1)}$

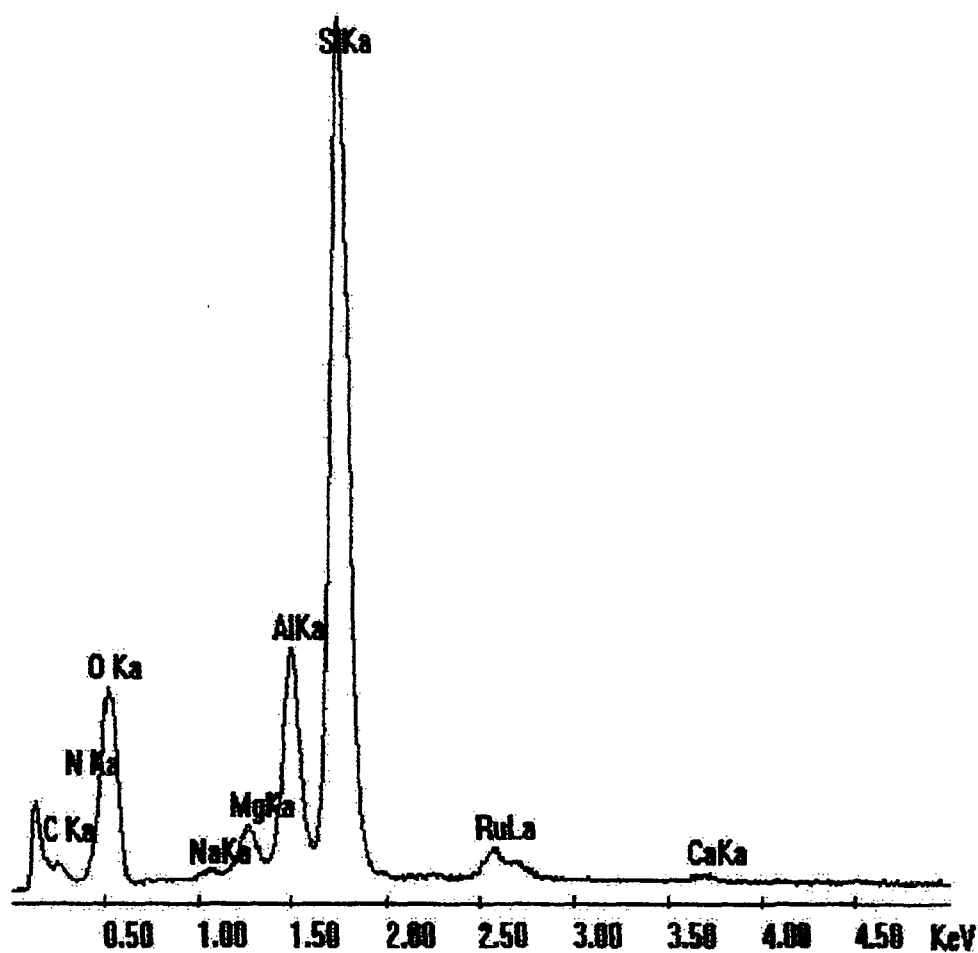


Figura 34. Espectro EDS do nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{(x)}\text{-Montmorilonita (STX-1)}$, obtido em metanol. Tensão de 15 kV.

Pode-se observar no espectro da Figura 34, a presença do pico de emissão do rutênio em torno de 2,6 keV. O elemento Ca apresenta uma diminuição em seu pico de emissão, em 3,7 keV em relação ao da montmorilonita.

A Tabela 4, mostra as principais relações de massa entre os picos da argila e do nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{(\chi)}$ -Montmorilonita (STX-1).

Tabela 4. Relação Mg/Si, Al/Si e Ca/Si na montmorilonita (STX-1) e no nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{(\chi)}$ -Montmorilonita (STX-1)²⁵

Relação molar	Montmorilonita	nanocompósito	Variação %
Mg/Si	0,059 ($6,7 \times 10^{-5}$)*	0,0694	+ 19,9
Al/Si	0,217 ($2,3 \times 10^{-4}$)*	0,226	+4,15
Ca/Si	0,0274 ($1,9 \times 10^{-5}$)*	0,00920	-66,4

* Os valores entre parênteses representam as relações M/Si, obtidos através da composição química mínima por 100 mg da montmorilonita STX-1 de acordo com a Clay Minerals Society.

O aumento da relação Mg/Si e Al/Si é fruto do erro experimental semi-quantitativo, pois, é pouco provável que a relação Al/Si mude com a intercalação e que a relação Mg/Si aumente. A grande variação da relação Ca/Si, por outro lado, indica substituição do Ca pelo complexo de rutênio durante o processo de troca iônica.

²⁵ Os teores em massa podem ser verificados no Apêndice Tabela A2.

3.8. Análise Térmica de $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{(x)}\text{-Montmorilonita (STX-1)}$

As medidas de análise térmica foram realizadas com o objetivo de tentar atribuir a estequiometria do nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{(x)}\text{-Montmorilonita (STX-1)}$ ²⁶. As Figuras 35 e 36, mostram a decomposição térmica do composto obtido em solvente metanol e água respectivamente. Os padrões de decomposição são essencialmente os mesmos.

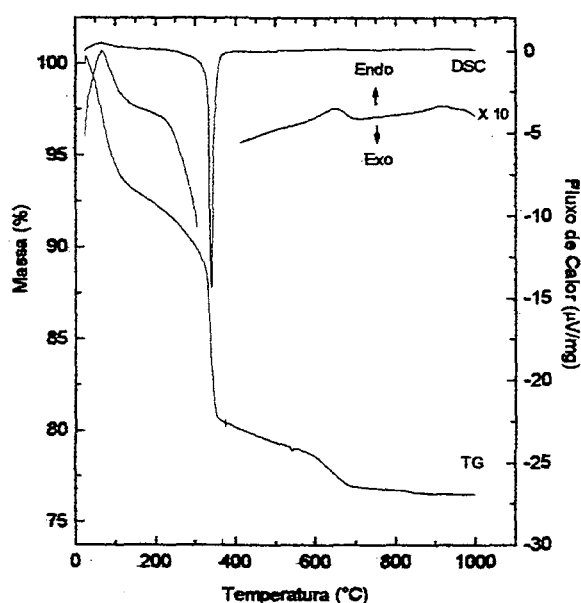


Figura 35. Curva de análise térmica, TG e DSC, para a decomposição, ao ar, do nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{(x)}\text{-Montmorilonita (STX-1)}$ obtido em metanol. Taxa de aquecimento de 5° C/min a partir da temperatura ambiente.

²⁶ A curva de TG e DSC da montmorilonita STX-1 pode ser visualizada na Figura A9.

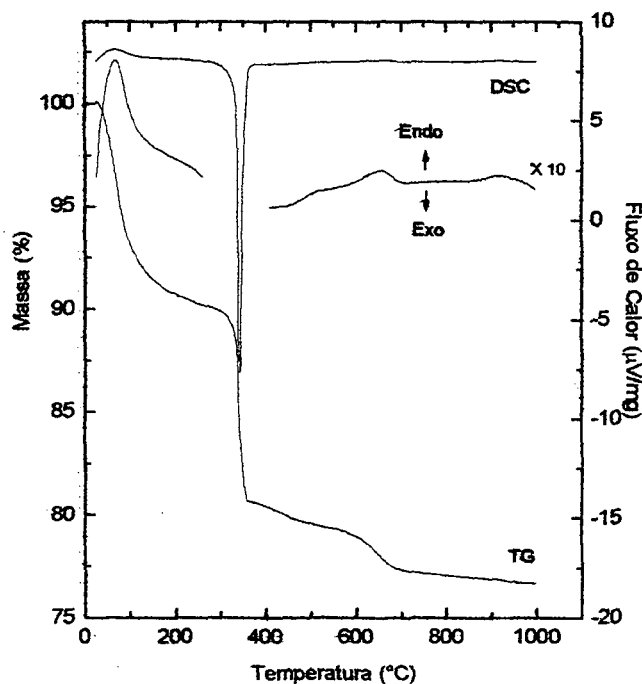


Figura 36. Curva de análise térmica, TG e DSC, para a decomposição, ao ar, do nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_x\text{-Montmorillonite (STX-1)}$ obtido em água. Taxa de aquecimento de 5°C/min a partir da temperatura ambiente.

Os valores de perda de massa obtidos através das curvas de TG foram transformados para seus respectivos valores em mol/100 mg e estão presentes na Tabela 5.

O resultado em mol correspondente à perda de massa de matéria orgânica foi comparado com o obtido pela espectroscopia ultravioleta-visível, realizada através da aplicação da Lei de Lambert-Beer sobre a absorbância da concentração da solução do complexo ao final do período da reação de imobilização, os cálculos estão presentes no Apêndice. Toda matéria orgânica foi assumida como sendo derivada do ligante salen.

O nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+ - \text{MoS}_2$ não foi submetido à medida de análise térmica em função da decomposição deste tipo de material antes da queima de matéria orgânica presente na estrutura (61).

Tabela 5. ΔH , atribuição e perda em massa e mol dos processos de decomposição térmica dos nanocompósitos $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{(x)} - \text{Montmorilonita (STX-1)}$, obtidos em água e entre parênteses, em metanol.

Faixa de T°C	Atribuição	ΔH do Processo	%perda massa	perda em mol/100 mg	UV-vis ** mol/100 mg	Ru/Si***
25 - 200	perda de água	endo	9,27 (8,18)	$5,14 \times 10^{-4}$ ($4,54 \times 10^{-4}$)		
200 - 500	perda de salen	exo	10,47 (12,98)	$3,67 \times 10^{-5}$ * ($4,49 \times 10^{-5}$)	$3,04 \times 10^{-5}$	0,04 (0,12)
500 - 1000	perda de OH	endo	2,48 (2,82)	$1,60 \times 10^{-4}$ ($1,80 \times 10^{-4}$)		

* 30,8 % da capacidade total de troca da montmorilonita (STX-1)

** Resultado de imobilização comparado com o obtido pelo ultravioleta-visível.

*** A relação Ru/Si foi obtida através da determinação da quantidade de matéria (em mol) do OH presente na amostra, pois este está diretamente relacionado com o número de mol do Si (1OH está para 2Si na estrutura da montmorilonita).

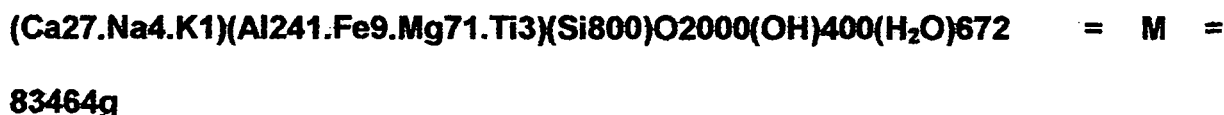
O pico entre 25 e 200° C representa a saída de água adsorvida intercalada entre as camadas e a água coordenada aos cátions trocáveis (60). Na faixa entre 200 e 500° C tem-se o pico que caracteriza a perda de matéria orgânica originada da espécie complexa $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$. Entre 500 e 1000° C há a perda de hidroxilas estruturais (60).

Os teores de água, matéria orgânica e de hidroxila presentes na montmorilonita STX-1 imobilizada, foram estimados²⁷ a partir da composição

²⁷ Os resultados foram multiplicados por 100 para eliminar os dados fracionados.

química fornecida pela “Clay Minerals Society”, considerando que a troca de cátion se deu basicamente em função da substituição do Ca^{28} . Os cálculos utilizados para a obtenção da estequiometria proposta encontram-se no Apêndice.

Montmorilonita STX-1:



Montmorilonita STX-1 intercalada com o catalisador $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$:



A estequiometria do nanocompósito mostra que 55,5 % dos átomos de cálcio foram substituídos. O rendimento final com base na capacidade máxima de troca da montmorilonita STX-1²⁹ é igual a 28 %, fornecendo uma relação $\text{Ru/Si} = 0,04$. Este valor é coerente com o obtido através das análises de espectroscopia UV-vis e das curvas de TG, 30,8 %.

²⁸ De acordo com a CMS o íon Ca^{2+} é o principal responsável pela troca iônica (62).

²⁹ Capacidade de troca igual a 84,4 miliequivalentes/100 g.

4. Conclusões Gerais e Perspectivas Futuras

4.1. Conclusão

Uma nova metodologia mais simples e reprodutiva para a síntese do $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$ foi desenvolvida, com um rendimento de 40 %. O complexo catiônico $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$ foi isolado como sal nitrato e intercalado com sucesso, em matrizes lamelares de MoS_2 e montmorilonita (STX-1), transformando o sistema catalisador homogêneo em heterogêneo. A caracterização do complexo catiônico bem como dos precursores e ligantes envolvidos, pode ser evidenciada através de várias técnicas espectroscópicas e CHN. As sínteses são feitas ao abrigo da luz pois, durante a etapa que envolve a formação das espécies $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$ e $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$, observou-se que estas sofriam alteração de cor quando submetidas à presença de luz.

A imobilização do complexo catiônico na matriz dissulfeto de molibdênio, foi realizada em meio metanol/água e seu produto foi confirmado por difratometria de raio-X de pó, IV e espectro fluorescente de raios-X com detector EDS, onde se tem provavelmente o complexo acomodado paralelamente às lamelas, com uma relação Ru/Mo de 0,1 e 100 % de substituição dos átomos de Li. A imobilização em montmorilonita (STX-1) realizada em água e em metanol foi confirmada através do espectro de fluorescência de raios-X com detector EDS, TG, DSC e espectroscopias de IV e UV-vis e também por difratometria de raio-X de pó, apresentou uma relação Ru/Si de 0,04 e o complexo intercalou 30 % dos sítios de carga trocáveis disponíveis. Obteve-se rendimentos muito próximos em água e metanol. A variação das distâncias interplanares das matrizes após a intercalação do complexo catiônico foi de 9 Å com o MoS_2 e 7 Å com a montmorilonita STX-1.

4.2. Perspectivas

Os nanocompósitos, $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{(0,1)}\text{-MoS}_2$ e $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{(0,1)}\text{-Montmorilonita (STX-1)}$, sintetizados e caracterizados neste trabalho poderão ser aplicados em sistemas de catálise para reações de Diels-Alder em meio heterogêneo. Este estudo poderá auxiliar na verificação da influência da transformação do sistema catalítico homogêneo para heterogêneo sobre os efeitos de estereoseletividade e regioseletividade do catalisador $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$.

Referências Bibliográficas

- (1) DIAS, L. C.. Chiral Lewis Acid Catalysts in Diels-Alder Cycloadditions: Mechanistic Aspects and Synthetic Applications of Recent Systems. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 8, n. 4, p. 289-332, 1997.
- (2) DAVIES, L. D.. Chiral Arene Ruthenium Complexes as Asymmetric Diels-Alder Catalysis. Chemical Communication, p.1351-1352, 1997.
- (3) GHOSH, A. K.; MATHIVANAN, P.. Asymmetric Diels-Alder Reaction: Cis-1-Arylsulfonamido-2-Indanols as Highly Effective Chiral Auxiliaries. Tetrahedron: Asymmetry, v. 7, n. 2, p. 375-378, 1996.
- (4) YAMASHITA, Y. e KATSUK, T.. Asymmetric Diels-Alder Reaction Using Oxo(salen)manganese(V) Complex as a Lewis Acid Catalyst. Synlett, p. 829-830, Aug. 1995.
- (5) MASCHMEYER, T.; OLDROYD, R. D.; SANKAR, G. e THOMAS, J. M.; SHANNON, I. J.; KLEPETKO, J. A.; MASTERS, A. F.; BEATTIE, J. K. e CATLOW, C. R. A.. Designing a Solid Catalyst for the Selective Low-Temperature Oxidation of Cyclohexano to Cyclohexanone. Angewandted Chemie International Edition Engl., (36) 15, p. 1639-1642, 1997.
- (6) (a) NEERAJ, M. E.. Chemical Communication, p. 615, 1998; (b) TUDOR, J.. Chemical Communication, p. 2031, 1996.
- (7) FIGUEIREDO, J. L. Catálise Heterogênea. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
- (8) WELLER, M. T. Inorganic Materials Chemistry. Oxford, New York, 1994.

- (9) LÉVY, F. Intercalated Layered Materials. D. Reidel Publishing Company, London, **1970**.
- (10) ZARBIN, A. J. G. e DAVANZO, C. U.. Reações de Intercalação em V_2O_5 Lamelar: Uma Experiência de Estado Sólido Para a Graduação. Química Nova, v.18, n. 5, p. 494, **1995**.
- (11) WYPYCH, F.; SEEFELD, N. "Preparação de Nanocompósitos Através do Encapsulamento de Polímeros Condutores em $2H-MoS_2$ e $1T-TiS_2$ ". Química Nova, (4) v.20, p. 356, **1997**.
- (12) YADAV, J. S.; REDDY, B. V. S.; RASHEED, M. A. e KUMAR, H. M. S.. Zn^{+2} Montmorillonite Catalyzed 3-Aza-Cope Rearrangement under Microwave Irradiation. Synlett. n. 4, 487-489, **2000**.
- (13) HEISING, J. e KANATZIDIS, M. G.. Exfoliated and Restacked MoS_2 and WS_2 : Ionic or Neutral Species? Encapsulation and Ordering of Hard Electropositive Cations. Journal American Chemical Society, v.121, p. 11720-11732, **1999**.
- (14) WYPYCH, F. e TSUNODA, M.. Intercalação Eletroquímica de Cátions Potássio Hidratados na Matriz Lamelar $1T-MoS_2$. Química Nova, v. 17, n. 1, p. 9-12, **1994**.
- (15) TSANG, C.; LAI, S. Y. e MANTHIRAM, A.. Reduction of Aqueous Na_2WO_4 by Ambient Temperatures To Obtain Lower Valent Tungsten Oxides. Inorganic Chemistry, v. 36, n. 10, **1997**.
- (16) HIBBLE, S. J.; DICKENS, P. G. e EVISON, J. C.. $LiAlH_4$ and $LiBH_4$ as Reagents for the Formation of Lithium Intercalation Compounds of the

- Metal Oxides, V_2O_5 , WO_3 , U_3O_8 , and MoO_3 . Journal Chemical Society Chemical Communication, p. 1809-1810, **1985**.
- (17) BEDIOUI, F. "Zeolite-encapsulated and Clay-intercalated Metal Porphyrin, Phthalocyanine and Schiff-base Complexes as Models for Biomimetic Oxidation Catalysts: an Overview". Coordination Chemistry Reviews, v. 144, p. 39-68, **1995**.
- (18) (a) WESSEL, J. e CRABTREE, R. H.. Nonradical Tetrabutylammonium Monopersulfate Oxidation of Hydrocarbons Catalyzed by $[Mn_3O_4bipy_4(H_2O)_2](ClO_4)$. Journal Molecular Catalysis A, v.113, p. 13-22, **1996**. (b) NGUYEN C.; GUAJARDO, R. J. e MASCHARAK, P. K.. $[Fe^III(PMA)]^{2+}$: A Mononuclear Non-Heme Iron Complex that Catalyzes Alkane Oxidation. Inorganic Chemistry, v.35, p. 6273-6281, **1996**.
- (19) KOBAYASHI, Y. e MIZOGIRI, R.. Nickel-Catalysed Coupling Reaction of Lithium Organoborates and Aryl Mesylates Possessing An Electron Withdrawing Group. Tetrahedron Letters, v. 37 n. 47, p. 8531-8534, **1996**.
- (20) CRABTREE, R. H. e FELKIN, H.. Homogeneous Hydroformylation with Cationic Rhodium Diolefin Complexes. Journal Molecular Catalysis, v.5, p.75-79; **1979** (b) BROWN, C. K. e WILKINSON, G.. Homogeneous Hydroformylation of Alkenes with Hydrocarbonyltris-(triphenylphosphine)rhodium(I) as Catalyst. Journal Chemical Society (A), p. 2753-2764, **1970**.
- (21) CRABTREE, R.. Iridium Compounds in Catalysis. Accounts of Chemical Research, v. 12, p. 331-338, **1979**.

- (22) DOLCETTI, G.. Iridium Compounds in Catalysis. Inorganica Chimica Acta, (9), p. 269-303, **1974**.
- (23) HOVEYDA.. Directed Homogeneous Hydrogenation Reactions. Chemical Reviews, v. 93. 4, p. 1331-1340, **1993**.
- (24) CRABTREE, R. H. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. 2^o Ed. John Wiley, New York, **1984**.
- (25) ODENKIRK, W.; RHEINGOLD, A. L.. e BOSNICH, B.. Homogeneous Catalysis: A Ruthenium-Based Lewis-Acid Catalyst for the Diels-Alder Reaction. Journal American Chemical Society, v. 114, p. 6392-6398, **1992**.
- (26) GUAJARDO, R. J.; HUDSON, S. E.; BROWN, S. J. e MASCHARAK, P. K.. $[\text{Fe}(\text{PMA})]^{n+}$ ($n = 1,2$): Good Models of Fe-Bleomycins and Examples of Mononuclear Non-Heme Iron Complexes with Significant O_2 -Activation Capabilities. Journal American Chemical Society, v. 115, p. 7971-7977, **1993**.
- (27) BOSNICH, B.. Transition-Metal-Based Lewis Acid Catalysts. Aldrichimia Acta, v. 31, n. 3, **1998**.
- (28) LEUNG, W-H.; CHAN, E. Y. Y.; CHOW, E. K. F.; WILLIAMS, I. D. e PENG, S-M.. Metal Complexes of a Chiral Quadridentate Schiff Base. Journal Chemical Society, Dalton Transaction, p. 1229-1236, **1996**.
- (29) ADANS, J. M.; DYER, S.; MARTIN, K.; MATEAR, W. A. e McCAB, R. W.. Diels-Alder Reaction Catalysed by Cation-exchanged Clay Minerals. Journal Chemical Society Perkin Transaction, v. 1, p. 761-765, **1994**.

- (30) SPINO, C.. Some Feactures of the [4+2]- and [2+2]- Cycloadditions. Série de Textos da Escola de Verão em Química Orgânica, Editor: José Tércio B. Ferreira, Editora da Universidade Federal de São Carlos, **1993**.
- (31) ELLIS, W. W.; ODENKIRK, W. e BOSNICH, B.. Homogeneous Catalysis. Use of a Ruthenium (II) Complex for Catalysing the Ene Reaction. Chemical Communication, p.1311-1312, **1998**.
- (32) NAKAMOTO, K.. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 5^o Edition Part A, John Wiley & Sons, Inc. p.261-262, **1997**.
- (33) ARMANDO, J. L.; POMBEIRO, O.. Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratoria. Edição da Fundação Calouste Gulbenkian, p.520-521, **1980**.
- (34) PERRIN, D. D. & ARMAREGO, W. L. F.. Purification of Laboratory Chemicals. Nova Iorque, Pergamon Press., **1992**.
- (35) WILKINSON, G. e THORNBAC, J. R.. Schiff-base Complexes of Ruthenium (II). Journal Chemical Society, Dalton, p.110-115, **1978**.
- (36) CREWS, P.; RODRÍGUEZ, J. e JASPARS, M.. Organic Structure Analysis. Oxford University Press, **1998**.
- (37) SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. e MORRIL, T. C.. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 3^o Edição, Guanabara Dois, **1979**.
- (38) BERMEJO, M. R.; CASTIÑEIRAS, A.; MONTEAGUDO, J. C. G.; REY, M.; SOUSA, A.; WATKINSON, M.; McAULIFFE, C. A.; PRITCHARD, R. G. e BEDDOES, R. L.. Electronic and Steric Effects in Manganese Schiff-base Complexes as Models for the Water Oxidation Complex in

- Photosystem II. The Isolation of Manganese-(II) and -(III) Complexes of 3- and 3,5-substituted N,N'-bis(salicylidene)ethane-1,2-diamine (H₂salen) Ligands. Journal Chemical Society, Dalton Transaction, p. 2935-2944, 1996.
- (39) WOHNATH, K.; BATISTA, A. A.; FERREIRA, A. G.; SCHPECTOR, J. Z.; de OLIVEIRA, L. A. A. e CASTELLANO, E. E.. Physico-chemical Parameter Correlations in the [RuCl₂(CO)(L)(PPh₃)₂] Complexes (L = N-heterocycles). Polyhedron, v. 17, n. 11-12, p. 2013-2020, 1998.
- (40) WANG, H.; HAGIHARA, T.; IKEZAWA, H. e MIKI, E.. Electronic Effects of the Substituent Group in 8-quinolinolato Ligand on Geometrical Isomerism for nitrosylruthenium(II) Complexes. Inorganica Chimica Acta, v. 299, p. 80-90, 2000.
- (41) PANDEY, K. K. e GARG, K. H.. Organometallic Thionitrosyl and Nitrosil Complexes of Ruthenium. Polyhedron, v. 14, n. 13-14, p. 1987-1991, 1995.
- (42) BATISTA, A. A.; PEREIRA, C.; WOHNATH, K.; QUEIROZ, S. L.; SANTOS, R. H. de A. e GAMBARDELLA, M. T. do P.. Synthesis and Characterization of the Mer-[RuCl₃(NO)(dppb)] isomer. X-ray structures of fac-[RuCl₃(NO)(dppm)₂] and mer-[RuCl₃(NO)(dppb)] [dppm = 1,2-Bis(diphenylphosphino)methane and dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphino)butane]. Polyhedron, v. 18, p. 2079-2083, 1999.
- (43) SOUZA, D. H. F.; OLIVA, G.; TEIXEIRA, A. e BATISTA, A. A.. The Structure of the Nitrosyl [RuCl₃(NO)(AsPh₃)₂] Complex. Polyhedron, v. 14, n. 8, p.1031-1034, 1995.

- (44) TOMIZAWA, H.; HARADA, K.; MIKI, E.; MIZUMACHI, K.; ISHIMORI, T.; URUSHIYAMA, A. e NAKAHARA, M.. Preparation and Characterization of Ethylenediaminetrihalogenonitrosylruthenium(III) Complexes. Bulletin Chemical Society Japanese, v. 66, n.6, p. 1658-1663, **1993**.
- (45) IKEZAWA, H.; MIKI, E.; MIKI, E.; MIZUMACHI, K.; ISHIMORI, T.; NAGAI, T. e TANAKA, M.. Preparation and Characterization of Two Kinds of cis-[RuCl(qn)₂NO] (Hqn = 4-Methyl-, 2,4-dimethyl-, 2-ethyl-, or 5-chloro-8-quinolinol), and the Photoinduced Preparation of the trans-[RuCl(qn)₂NO] from the cis-Complex. Bulletin Chemical Society Japanese, v. 66, p 89-97, **1993**.
- (46) FAIRY, M. B. e IRVING, R. J.. Complexes of Ruthenium Nitrosyl Trihalides. Journal Chemical Society, (A), p. 475-479, **1966**.
- (47) WYPYCH, F.; ADAD, F.B. e GROTHE, M. C.. Síntese e Caracterização dos Nanocompósitos K_{0,1}(PEO)_xMoS₂ (x = 0,5; 1.2). Química Nova, v. 21, n.6, p.687-692, **1998**.
- (48) BATISTA, A. A.; PEREIRA, C.; QUEIROZ, S. L.; de OLIVEIRA, L. A. A.; SANTOS, R. H. de A. e GAMBARDILLA, M. T. do P.. Nitrosyl Ruthenium Complexes with General Formula [RuCl₃(NO)(P-P)] (P-P = {PPh₂(CH₂)_nPPh₂}, n = 1-3 and {PPh₂-CH = CH-PH-PPh₂}). X-ray Structure of [RuCl₃(NO){PPh₂(CH₂)₃PPh₂}. Polyhedron, v. 16, n. 6, p. 927-931, **1997**.
- (49) DOUGLAS, B.; McDANIEL, D. e ALEXANDER, J.. Concepts and Models of Inorganic Chemistry. 3^o Edition, John Wiley & Sons, **1994**.
- (50) SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. E LANGFORD, C. H.. Inorganic Chemistry.

New York : Freeman, p 1-706, **1990**.

- (51) RIEGER, P. H.. Electron Paramagnetic Resonance Studies of Low-Spin d^5 Transition Metal Complexes. Coordination Chemistry Review, Marc., v.22, **1993**.
- (52) RAYNOR, J. B. e JELIAZKOWA, B. G.. Electron Spin Resonance Spectra of Some Low-spin Ruthenium(III) Complexes: A Probe for Solvation Effects. Journal Chemical Society, Dalton Transaction, p.1185-1189, **1982**.
- (53) CHEM, D. e MARTELL, A. E. Dioxygen Affinities of Synthetic Cobalt Schiff Base Complexes. Inorganic Chemistry, v. 26, p. 1026-1030, **1987**.
- (54) Bordini, J.; Hughes, D.; da Silva, R. S. e Cunha, C. J. da.. a ser submetido à Inorganic Chemistry.
- (55) KHAN, M. M. T.; SRINIVAS, D.; KURESHY, R. I. e KHAN, N. H.. Synthesis, Characterization, and EPR Studies of Stable Ruthenium(III) Schiff Base Chloro and Carbonyl Complexes. Inorganic Chemistry, v. 29, p. 2320-2326, **1990**.
- (56) LEVER, A. B. P. Inorganic Electronic Spectroscopy. Elsevier Publishing Company, p. 1-419, **1968**.
- (57) OOKUBO, K.; MORIOKA, Y.; TOMIZAWA, H. e MIKI, E.. Vibrational Spectroscopic Study of Light-induced metastable States of Ethylenediaminenitrosylruthenium(II) Complexes. Journal Molecular Structure, v. 379, p. 241-247, **1996**.
- (58) BORGES, S. da S.S.; DAVANZO, C. U.; Z-SCHPECTOR, J.; CASTELLANO, E. E.; SILVA, S. C. e FRANCO, D. W.. Ruthenium Nitrosyl Complexes with N-Heterocyclic Ligands. Inorganic Chemistry, v. 37, p. 2670 – 2677, **1998**.

-
- (59) CULLITY, B. D. Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. p. 96-99
- (60) ADAD, L. B.. Investigação Sistemática do Processo Eletroquímico de Intercalação de Cátions Hidratados Derivados de Aminas na Matriz Lamelar 2H-NbS₂. Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Engenharia – PIPE, Univerdidade Federal do Paraná, 1999.
- (61) SANTOS, P. S.. Ciência e Tecnologia de Argilas. São Paulo : Editora Edgard Blücher Ltda, v. I e II, 1992.
- (62) <http://cms.lanl.gov/>

Apêndice

Tentativas de Síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$ pelo método de Bosnich (25)

Nesta seção está abordada a metodologia de síntese para a obtenção do catalisador $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$ descrita na literatura por Bosnich (25).

Descrição do procedimento utilizado em seis tentativas:

Em uma “glove-bag” dissolveu-se o hidreto de sódio em DMF com agitação manual (3 minutos), adicionou-se a esta solução o salen previamente dissolvido em DMF. A solução foi mantida em repouso por 40 minutos para que todo hidrogênio formado fosse liberado. Em seguida esta solução foi adicionada ao $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3].n\text{H}_2\text{O}$, produzido através do borbulhamento do gás NO na solução de $(\text{RuCl}_3.3\text{H}_2\text{O})$ em metanol por 48 horas e posteriormente armazenado em dessecador. A mistura foi retirada da “glove-bag”, em um frasco “Schlenk” e imediatamente submetida a um refluxo de 24 horas, sob atmosfera de argônio.

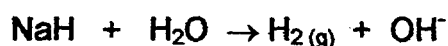
Após este período o solvente foi retirado sob vácuo deixando como resíduo um sólido preto. Diclorometano (40 mL) e água (45 mL) foram adicionados ao sólido, a mistura foi agitada e em seguida filtrada, formou-se uma quantidade relativamente grande de um resíduo escuro e as fases líquidas do filtrado foram separadas. Com exceção da segunda síntese, que apresentou um resultado razoável, todas as demais apresentaram como produto majoritário este resíduo escuro. Analisou-se o resíduo por infravermelho. A falta de reprodutibilidade nos levou a considerar vários fatores reacionais, como mostrados na Tabela A1.

Tabela A1: Variações reacionais consideradas na tentativa de se obter o composto [Ru(salen)(NO)(Cl)], todas com um período de refluxo de 24 horas, solvente DMF e atmosfera de argônio.

Tentativa	[Ru] mol/L	%NaH em excesso	SalenH ₂	Na ₂ Salenato
1*	0,10	0,0		X
2	0,10	-35		X
3	0,17	-35		X
4	0,11	+20		X
5	0,60	0,0	X	
6	0,10	-35		X

***Referência (25)**

A Tabela A1, descreve as várias tentativas de complexação do rutênio com o ligante salen deprotonado (Na₂salen) e não deprotonado (salenH₂). A variação na proporção de hidreto de sódio utilizado na etapa de desprotonação do salen surgiu em função da possibilidade da espécie OH⁻, estar influenciando no meio reacional, atuando como ligante e consequentemente competindo com o ligante salen. A equação 12 mostra a formação da espécie OH⁻.



equação 12.

Com a intenção de evitar a formação do OH⁻, foram realizadas as sínteses de números 5 e 6, tomando-se o máximo de cuidado com a presença de umidade do meio e diminuição na relação de hidreto/salenH₂. Porém, não foi observado

qualquer aspecto positivo a partir destas considerações. A Figura A1 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho que representa o produto majoritário obtidos nas várias tentativas.

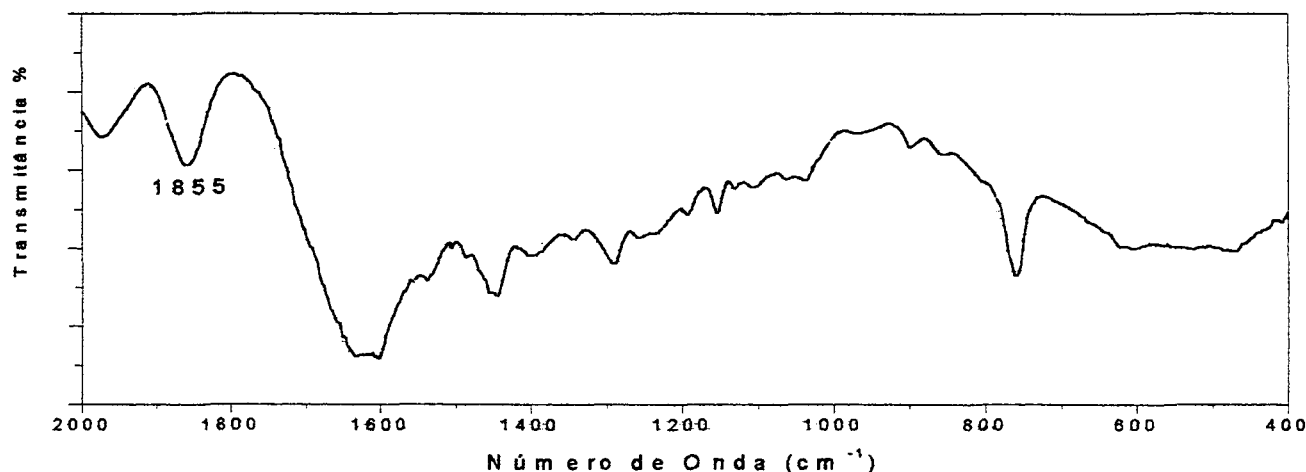


Figura A1. Espectro de absorção na região do infravermelho do produto majoritário, obtido nas tentativas de síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$, em pastilha de KBr.

O espectro de absorção (Figura A1) apresenta bandas alargadas e com baixa resolução. Em 1855 cm^{-1} , pode-se observar a baixa relação do pico do $\text{N}=\text{O}$ com as demais absorções do espectro, o que não é coerente com situações onde se tem um NO para cada espécie complexa do meio. Considerou-se então, a possibilidade do ligante NO estar sendo labilizado durante a longa etapa de refluxo.

Representação esquemática da influência do catalisador $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$ na energia de ativação de uma reação de Diels-Alder

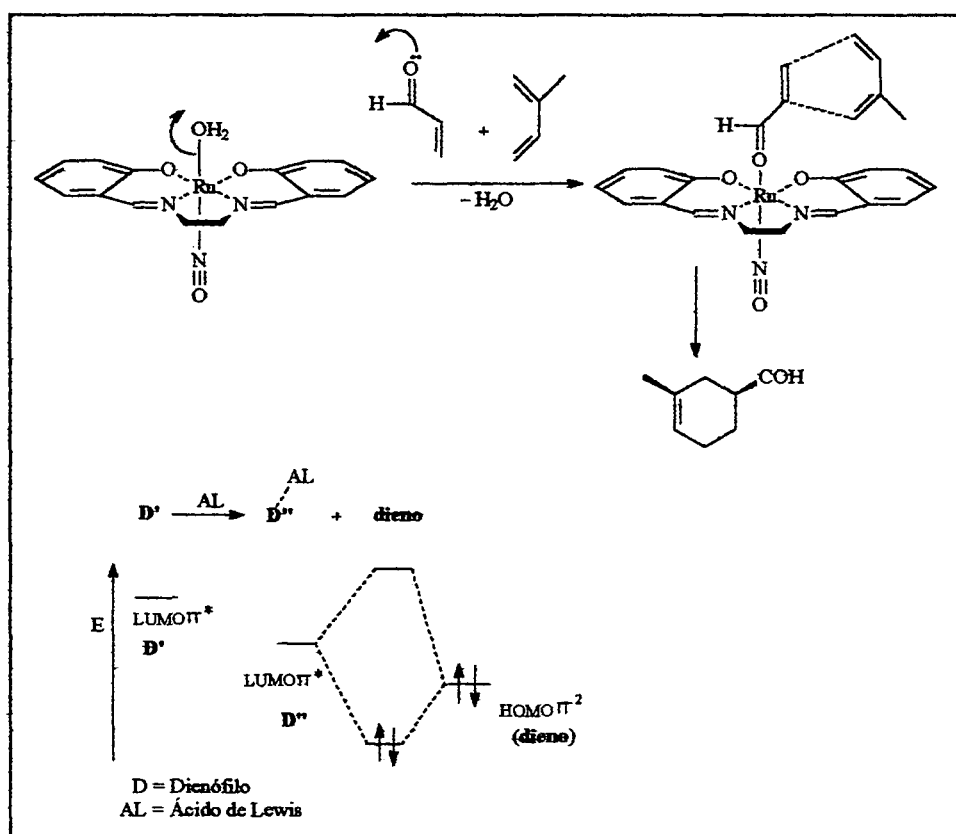


Figura A2. Esquema representativo da influência do ácido de Lewis, $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$, na energia de ativação em uma reação de Diels-Alder.

Espectros adicionais. de absorção na região do infravermelho

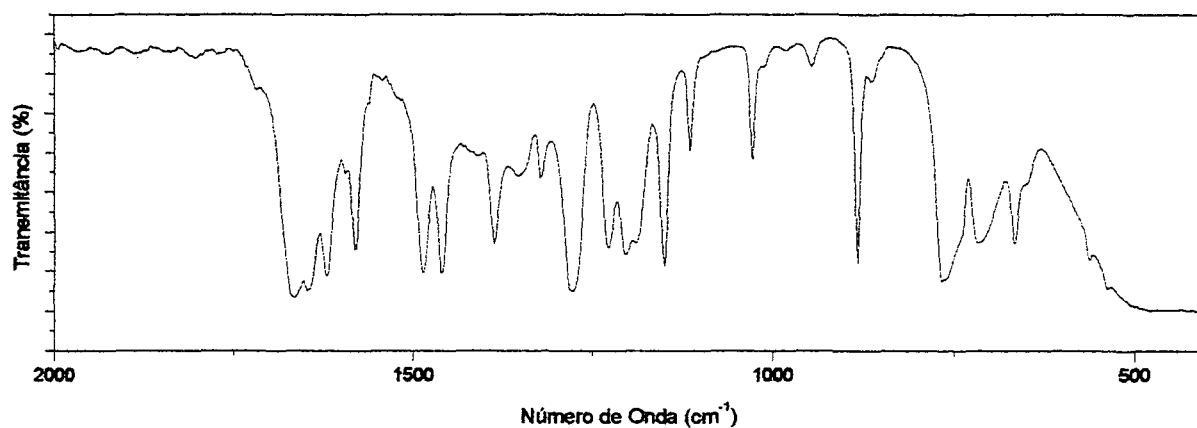


Figura A3. Espectro de absorção na região do infravermelho do salicilaldeído, em janela de NaCl.

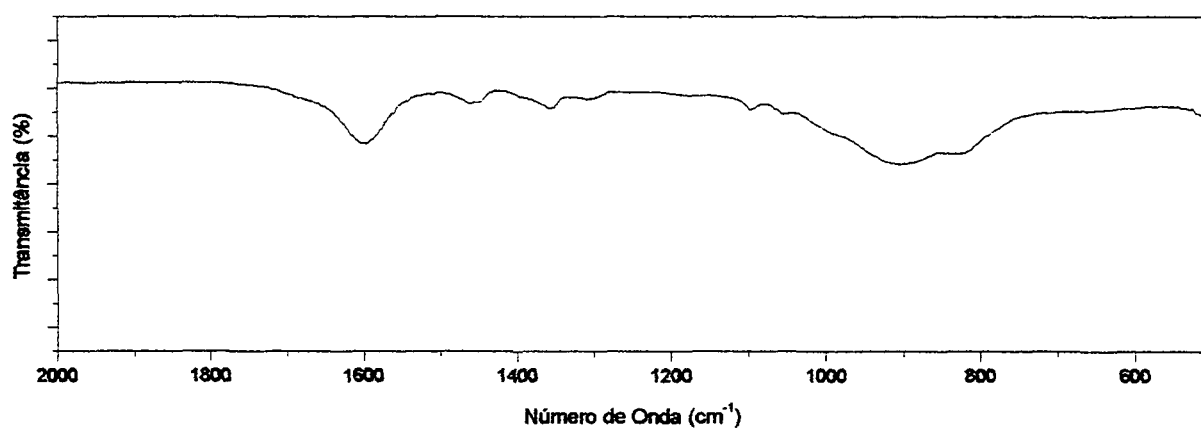


Figura A4. Espectro de absorção na região do infravermelho da etilenodiamina, em janela de NaCl.

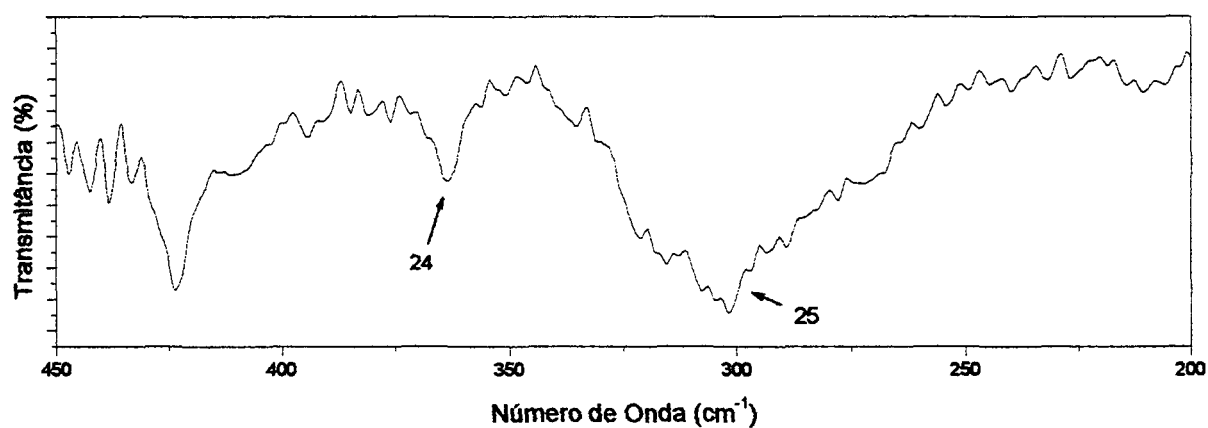


Figura A5. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\{\text{Na}[\text{Ru}(\text{salen})(\text{Cl})_2]\}$, em janela de polietileno.

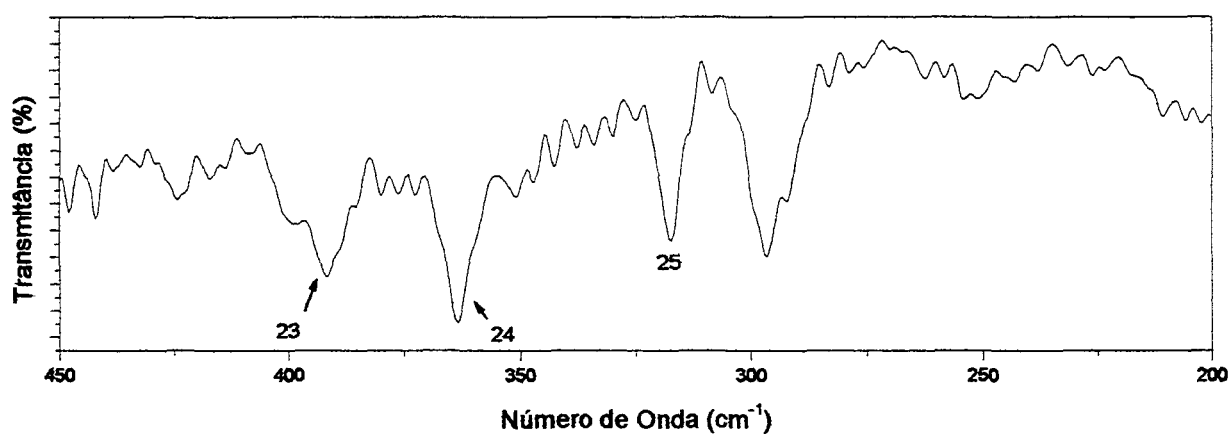


Figura A6. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{Cl})]$, em janela de polietileno.

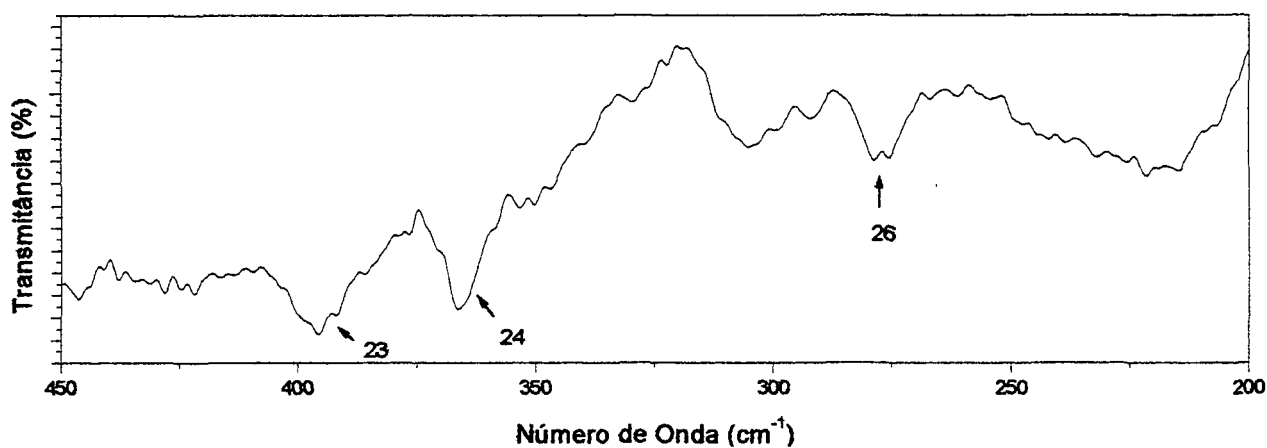


Figura A7. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^+$, em janela de polietileno.

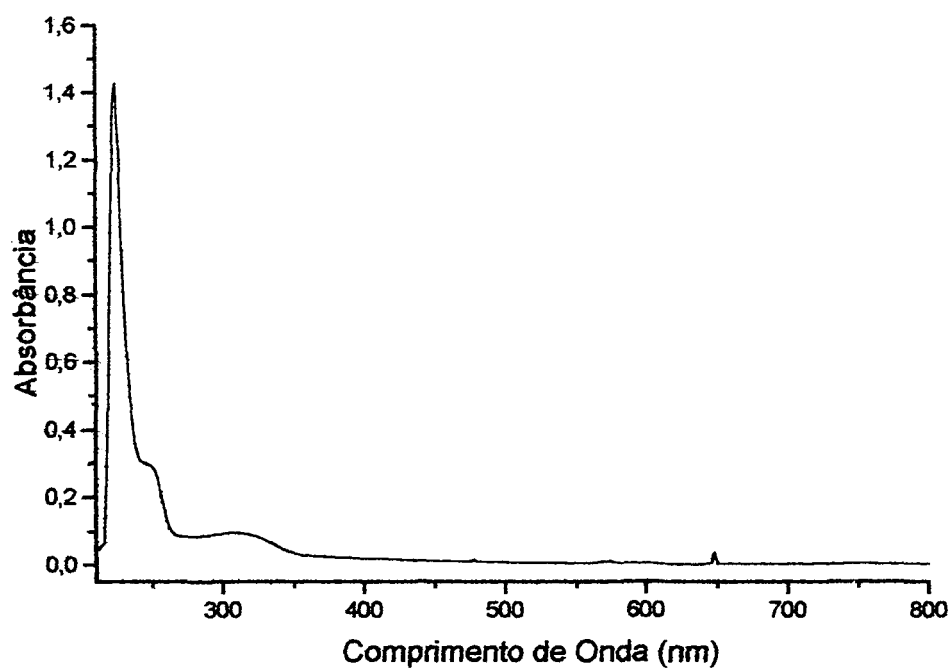


Figura A8. Espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para o ligante salen, em acetonitrila. Cella de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

Tabela A2. Massas em porcentagem, obtidas através da medida de Fluorescência de Raios-X com detector EDS, para: a argila montmorilonita e o nanocompósito $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ -Montmorilonita (STX-1), obtido em metanol. Tensão de 15 keV.

Elemento	Massa %		Variação da massa em %
	Montmorilonita	Nanocompósito	
MgK α	3,864	4,654	20
AlK α	16,056	16,812	05
SiK α	77,063	77,515	0,5
CaK α	3,016	1,020	-33,57
Total	100,000	100,000	

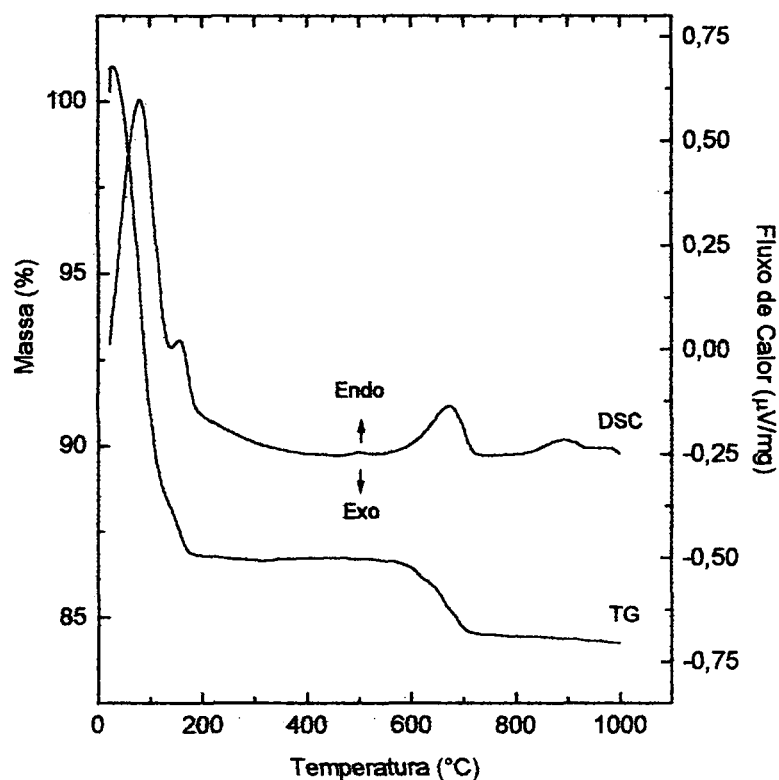


Figura A9. Curva de análise térmica, TG e DSC, para a decomposição, ao ar, Montmorilonita (STX-1) obtido em água. Taxa de aquecimento de 5° C/min a partir da temperatura ambiente.

Lei de Lambert-Beer

$$\varepsilon = \frac{A}{bc};$$

Dados:

$$\varepsilon = 28,811 \times 10^3 \text{ (L/mol.cm)}$$

$$A = 0,67395 \text{ (absorbância medida da amostra de } 20 \mu\text{L diluída para } 10 \text{ mL)}$$

$$b = 1 \text{ cm}$$

$$c = ? \rightarrow 2,339 \times 10^{-5} \text{ mol/L} ; c \text{ (final da solução mãe)} = 1,16 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$\therefore 2,85 \times 10^{-5} \text{ mol}$ de complexo contido em 1,5 mL reagiu com os 94 mg de montmorilonita, isto equivale dizer que 100 mg de montmorilonita pode imobilizar $3,04 \times 10^{-5} \text{ mol}$ do complexo catiônico $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO}(\text{H}_2\text{O}))]^+$.

Dados obtidos para a argila montmorilonita STX-1 (62)

SOURCE CLAY PHYSICAL/CHEMICAL DATA

Listed below are data from Data Handbook for Clay Minerals and Other Non-metallic Minerals, edited by H. Van Olphen and J.J. Fripiat, published by Pergamon Press. The data is available only for source clay minerals, not special clay minerals. For updated information, please contact The Clay Minerals Society, Leslie Shivers, Manager, P.O. Box 460130, Aurora, CO 80046-0130 USA. Phone: (303)680-9002, FAX: (303)680-9003, Email: cms@clays.org.

Texas Montmorillonite STx-1

ORIGIN: Manning formation, Jackson group (eocene)

County of Gonzales, State of Texas, USA

LOCATION: 29°30' N, 97°22' W approximately, topographic map: Hamon, Texas,

N 2922.5-W 9715/7.5, Collected from face of pit, October 17, 1972.

CHEMICAL COMPOSITION (%): SiO₂: 70.1, Al₂O₃: 16.0, TiO₂: 0.22, Fe₂O₃: 0.65,

FeO: 0.15, MnO: 0.009, MgO: 3.69, CaO: 1.59, Na₂O: 0.27, K₂O: 0.078, F: 0.084, P₂O₅: 0.026, S: 0.04, Loss on heating: -550°C: 3.32; 550-1000°C: 3.22, CO₂: 0.16.

CATION EXCHANGE CAPACITY (CEC): 84.4 meq/100g, major exchange cation Ca.

SURFACE AREA: N₂ area: 83.79 +/- 0.22 m²/g

THERMAL ANALYSIS: DTA: endotherms at 185°C (shoulder at 235°C), desorption

of water: 725°C, dehydroxylation; shoulder at 920°C, exotherms at 1055°C, 1065°C, 1135°C. TG: Loss in dehydroxylation range: 3.88% (theory: 5%).

INFRARED SPECTROSCOPY: The spectrum indicates a low iron content.

Quartz

(697 cm⁻¹), a silica phase (797 cm⁻¹), and a trace of carbonate (1400 cm⁻¹) are detectable.

STRUCTURE: (Ca_{0.27} Na_{0.04} K_{0.01})[Al_{2.41} Fe(III)_{0.09} Mn_{tr} Mg_{0.71}

Ti_{0.03}][Si_{8.00}]O₂₀(OH)₄, Octahedral charge: -0.68, Tetrahedral charge: 0.00, Interlayer charge: -0.68, Unbalanced charge: -0.08, Extra Si: 0.59

Determinação da estequiometria do nanocompósito [Ru(salen)(NO)(H₂O)]⁺-Montmorilonita STX-1

Montmorilonita não intercalada³⁰:

(Ca₂₇.Na₄.K₁) = (trocáveis)

(Al₂₄₁.Fe₉.Mg₇₁.Ti₃) = (octaédricos)

(Si₈₀₀) = (tetraédricos)

(Ca₂₇.Na₄.K₁)(Al₂₄₁.Fe₉.Mg₇₁.Ti₃)(Si₈₀₀)O₂₀₀₀(OH)₄₀₀(H₂O)₆₇₂ = M = 83464g

Considerando primeiramente a perda de H₂O;

(trocáveis) (octaédricos) (tetraédricos)O₂₀₀₀(OH)₄₀₀ = 71358 g, 14,5 %

Numa segunda etapa pode-se considerar a perda parcial das hidroxilas;

A perda das hidroxilas não é total, parte permanece inalterada e parte é transformada em ponte μ -O entre os átomos de Si. Com base no percentual de perda dada pela curva de TG:

(trocáveis) (octaédricos) (tetraédricos)O₂₁₂₀(OH)₁₆₀ = 69196 g, 2,6 %

Cálculo da estequiometria do nanocompósito:

[(C₁₆H₁₆N₃O₄Ru)_{2X}.Ca_(27-X)Na₄K₁(Al₂₄₁Fe₉Mg₇₁Ti₃)(Si₈₀₀)O₂₀₀₀(OH)₄₀₀(H₂O)_Y] = M = 314.2X + (27-X).40 + 70377 + 18Y

Considerando primeiramente a perda de H₂O (~9 % de acordo com a curva da TG)

$$18Y = 0,09M \quad \rightarrow M = 200Y \quad (1)$$

Na segunda etapa tem-se a perda de matéria orgânica³¹ (~11 % de acordo com a curva de TG)

$$314.2X = 0,11M \quad \rightarrow M = 5709X \quad (2)$$

³⁰ O teor de (H₂O)₆₇₂ foi estimado a partir do valor percentual da perda de H₂O dado pela curva de análise térmica.

³¹ Massa de (C₁₆H₁₆N₃O₄) = 314 g/mol.

Determinação de X e Y;

$$(200 - 18)Y = 588X + 71457 \quad (1) \rightarrow X = 15,50 \sim 15$$

$$(5709 - 628)X = 71457 + 18Y \quad (2) \rightarrow Y = 442,71 \sim 443$$

Estequiometria obtida:



$$(H_2O)_{443} = M = 91199 \text{ g}$$

Cálculo da perda de umidade a partir da estequiometria obtida:

$$91199 - (H_2O)_{443} = 83218 \rightarrow 8,74 \%, \text{ este valor é consistente com o obtido pela curva de TG.}$$

Cálculo da perda de matéria orgânica a partir da estequiometria obtida:

$$91199 - (H_2O)_{443} - (C_{16}H_{16}N_3O_4)_{30} = 73788 \rightarrow 19,09 - 8,74 = 10,35 \%, \text{ valor consistente com o obtido pela curva de TG, } 10,47 \%.$$

Cálculo da perda de hidroxilas a partir da estequiometria obtida, considerando sua saída sob a forma de H_2O :

$$91199 - (H_2O)_{443} - (C_{16}H_{16}N_3O_4)_{30} - nH_2O$$

$$18n = 0,025(91199) \rightarrow n = 127$$

$[(RuO_2 + \text{trocáveis}) (\text{octaédricos}) (\text{tetraédricos})O_{2127}(OH)_{146}] \rightarrow \text{resíduo após a queima.}$